Aus dem Chemischen Institut der Universität Bern.
Direktor: Professor Dr. R. Signer.

Über Darstellung und Eigenschaften der Pektinsäure.

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung des Doktorgrades
der Philosophischen Fakultät II
der Universität Bern.

Vorgelegt von

Ilse Tony Horn
aus Köln a. Rh.

Promoviert am 15. Juni 1939.

1940
Druck: J. Borowsky, Köln, Aachenerstraße 26. Fernruf 51900.

Von der philosophischen Fakultät II auf Antrag des Herrn Prof. Dr. R. Signer angenommen.

Bern, den 15. Juni 1939.

Der Dekan:
Prof. H. Greinacher.

Ich gebe die eidesstattliche Versicherung ab, daß ich die vorliegende Arbeit ohne irgendwelche unerlaubte Hilfe angefertigt habe, und daß dieselbe noch von keiner anderen Fakultät abgelehnt worden ist.

Ilse Tony Horn.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Gedruckt mit Genehmigung der
Philosophischen Fakultät der Universität B e r n .

M e i n e n l i e b e n E l t e r n .

Disposition.

A. Einleitung.

I. Vorkommen und Verwendung.
II. Die wissenschaftliche Forschung.
III. Der Bau hochmolekularer Naturstoffe.
IV. Neuere Arbeiten.
V. Problemstellung.

B. Darstellung.

I. Präparation.
II. Beschreibung und analytische Daten.
III. 1. Methoxylbestimmungen und Elementaranalyse.
2. Umfällungs- und Reinigungsversuche.
3. Löslichkeitsverhältnisse und Filmeigenschaften.
4. Äquivalentgewichtsbestimmungen.

C. Viskositätsmessungen.

I. Theoretisches.
II. Experimentelles.
1. Methodisches.
2. Beschreibung der Viskositätsmessungen.

D. Zusammenfassung.

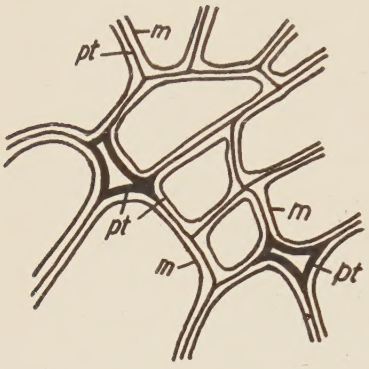
E i n l e i t u n g .

I. Vorkommen und Verwendung.

Im Jahre 1825 veröffentlichte der französische Forscher H.BRACONNOT [1] seine "Untersuchungen über eine neue, in allen Pflanzen vorkommende Säure", die die merkwürdige Eigenschaft hat, unter Wasseraufnahme zu quellen, und der er deshalb den Namen gab: P e k t i n von πεκτος = geronnen.

Seither stießen Botaniker und Chemiker beim Studium von Pflanzenmaterial immer wieder auf diese Substanz , deren chemische Charakterisierung sich nicht einwandfrei durchführen ließ, deren Lokalisierung in den Pflanzen aber vor allem durch VOGL und TSCHIRCH [2] endgültig geklärt wurde.

Mikroskopische Untersuchungen ergaben, daß im vegetabilischen Nährsystem die Mittellamellen des Zellgerüstes und die Auskleidungen der Interzellulärräume aus fast reinem Pektin bestehen. Die primäre Gerüstsubstanz wird im Zellinnern von Zellulose umkleidet, und zwar derart, daß ein allmählicher Übergang zwischen Pektin und Zelluloseschicht stattfindet. Infolge seiner kolloiden und quellenden Eigenschaften spielt das Pektin als "Wasserleitung" und "Wasserspeicher" eine große Rolle. So ist unter anderem der Reifevorgang von Früchten infolge Quellens des Pektingerüstes mit einer tiefgreifenden Desorganisation der Zellwandungen verbunden, ein Vorgang, der nach TSCHIRCH "Pektinmetamorphose" genannt wird.



Pektingerüst und Auskleidung der Interzellularräume im Pflanzengewebe.
Aus Rosenberg: Pektinmetamorphose [3]
m = Zellulosemembran
pt = Pektin

Durch enzymatische Wirkungen unterliegt das Pektin schon in der Pflanze zahlreichen Umwandlungen, die vor allem von F.EHRLICH [4] und anderen modernen Enzymforschern untersucht wurden. Eine ganze Reihe spezifisch wirksamer Enzymträger wurde gefunden, und es entwickelte sich eine ausgebaute Fermentchemie des Pektins. In dieser Arbeit soll darauf jedoch nicht weiter eingegangen werden. Zu erwähnen ist an dieser Stelle nur eine These EHRLICH's, nach der das Lignin des Holzes aus dem Pektin junger Pflanzen durch dekarboxylierende Enzyme entstanden sein soll. Diese Annahme beruht auf der Feststellung, daß mit zunehmender Verholzung die Pektinabnahme der Ligninzunahme parallel verläuft, und daß das Lignin ebenfalls in den Mittellamellen und den Interzellulärräumen lokalisiert ist. Die verschiedenen Arten natürlich auftretenden Pektins veranlaßten EHRLICH zu folgender Einteilung:

1. Wandständiges, in kaltem Wasser unlösliches Pektin der Mittellamelle.
2. Fermentativ partiell abgebautes, leicht lösliches Pektin.
3. Fermentativ weitabgebautes Pektin der Pflanzensäfte.
4. Gealtertes, zum Teil in Lignin übergegangenes Pektin, in verholzten Pflanzenteilen.

Als Komponente des Zellgerüstes tritt das Pektin besonders während der Wachstumsperiode in allen Pflanzen auf, vor allem in jungen grünen Blättern und Stengeln, in fleischigen Wurzeln und im Fleisch und Säfte aller Früchte.

Über den prozentualen Gehalt der verschiedenen Pflanzen und Früchte an Pektin sind die Angaben sehr verschieden und oft wegen nicht zuverlässiger Bestimmungsmethoden ungenau. Aus diesem Grunde seien hier nur einige unbestrittene Angaben der Literatur - bezogen auf Trockenmaterial - angegeben [5].

Zuckerrübe	43,8 %	Ehrlich
Zuckerrübenschnitzel	27,3 %	Romeo
Apfel	3o,9 %	Eckart
Apfelschalen	1,7 %	Eckart
Orangenschalen	5o,o %	Ehrlich
Orangenbälge	36,o %	Romeo
Orangenmesocarpium	4,5 %	Eckart

Die Pektinstoffe finden in den verschiedensten Gebieten von Wissenschaft und Technik praktische Verwendung.

Da ist es vor allem die Konservenindustrie, die weitgehenden Gebrauch von der Gelierfähigkeit der Pektinstoffe machte, und es sind zahlreiche flüssige und feste Präparate im Handel, die als wirksame Substanz zumeist das leicht in größerer Menge erhältliche Apfel- oder Citruspektin enthalten.

In kleinerem Ausmaße wurden die Pektinstoffe auf Grund ihrer kolloiden Eigenschaften für die verschiedensten Zweige der chemischen Industrie benutzt. So erwies sich z.B. das Pektin als reversibles Kolloid als ein geeigneter Emulgator in Technik und Wissenschaft [6], und es findet bei der Herstellung von Nahrungsmitteln und kosmetischen Präparaten als Bindemittel Verwendung.

In der letzten Zeit wurden auch in der Medizin mit Erfolg Pektinpräparate angewandt, und zwar einerseits als Therapeutika bei Darmerkrankungen unter Ausnutzung der Quell- und Adsorptionsfähigkeit des kolloiden Produktes , andererseits als blutstillendes und -gerinnendes Mittel. Diese letztere Wirkung hat aber mit der Gelierkraft nichts zu tun , die Reaktion ist wahrscheinlich eine indirekte und basiert auf der sauren Natur der Pektinstoffe [7].

Bei wissenschaftlichen Arbeiten hat sich Pektin als Schutzkolloid bewährt [8], und interessant sind Be-

funde von F. EHRLICH, wonach schon geringe Zugaben von Pektin zu anorganischen Substanzen zu schön ausgebildeten Riesenkristallen führen [9].

Ist somit die Verwendung des Pektins eine recht vielseitige, so steht sie doch in keinem Verhältnis zu den großen Vorräten der Natur.

Hier könnte vielleicht bei erschöpfender Kenntnis die Ähnlichkeit verschiedener Pektinderivate mit Zellulosekörpern, wie sie von einigen Pektinforschern der letzten Zeit aufgefunden wurde, sich eine weitaus größere Verwendungsmöglichkeit des natürlichen Pektinreservoirs eröffnen.

Zunächst aber ist der Chemismus der Pektinstoffe noch nicht genügend geklärt, und es bleiben die definitiven Resultate bezüglich der Konstitution und Eigenschaften des Pektins und seiner Derivate abzuwarten.

II. Die wissenschaftliche Forschung.

BRACONNOT, der Entdecker des Pektins in den Obstsäften, stellte fest, daß diese neue Substanz das gelatinierende Prinzip der Früchte ist, und diese erste Erkenntnis blieb für Jahrzehnte hinaus das einzige unumstößliche Wissen, das man vom Wesen dieses Naturstoffes hatte. Zur reproduzierbaren Reindarstellung der Substanz reichten die analytischen Methoden des vorigen Jahrhunderts nicht aus, zumal man keine Kenntnis vom Wesen hochmolekularer Naturstoffe hatte. Immer wieder ergab die Elementaranalyse der meist nicht genügend gereinigten Produkte andere Ergebnisse, und so wurden mit Hilfe komplizierter Abbauschemen von fast jedem Forscher neue Pektinstoffe und -formeln aufgeführt.

Ein typisches Beispiel dieser Art ist das Abbauschema von FREMY [10]. Durch stufenweise Hydrolyse mit heißen Säuren sowie durch Einwirkung von Enzymen gelangt er von der nativen "Pektose" zu einer ganzen Reihe isomerer Pektine und Pektinsäuren, und die dazu gehörigen Formeln demonstrieren einen allmählichen Zerfall des Pektinmoleküls ohne Abspaltung irgendwel-

cher Nebenprodukte außer Wasser. Die für dies Gemisch von Hydraten und Anhydriden aufgestellten Formeln erstrecken sich von drei isomeren "Pektinen" $C_{64}H_{96}O_{64}$ bis zu einer "Metapektinsäure" $C_8H_{14}O_9$, und stimmen nicht überein mit denen anderer zeitgenössischer Pektinforscher.
MULDER[11] gibt für Pektinsäure $C_6H_8O_5$ an, FROMBERG [12] nimmt an, daß es sich um ein Dimeres dieser Formel handele, und dieser Meinung schließt sich auch BERZELIUS[13] an, der weiterhin Pektin selbst wieder als ein Dimeres der Pektinsäure auffaßt. Untersuchungen anderer Analytiker führten zu noch verschiedenen Ergebnissen, und man versuchte darum, diesen Unklarheiten durch genaueres Studium der Komponenten nachzugehen.

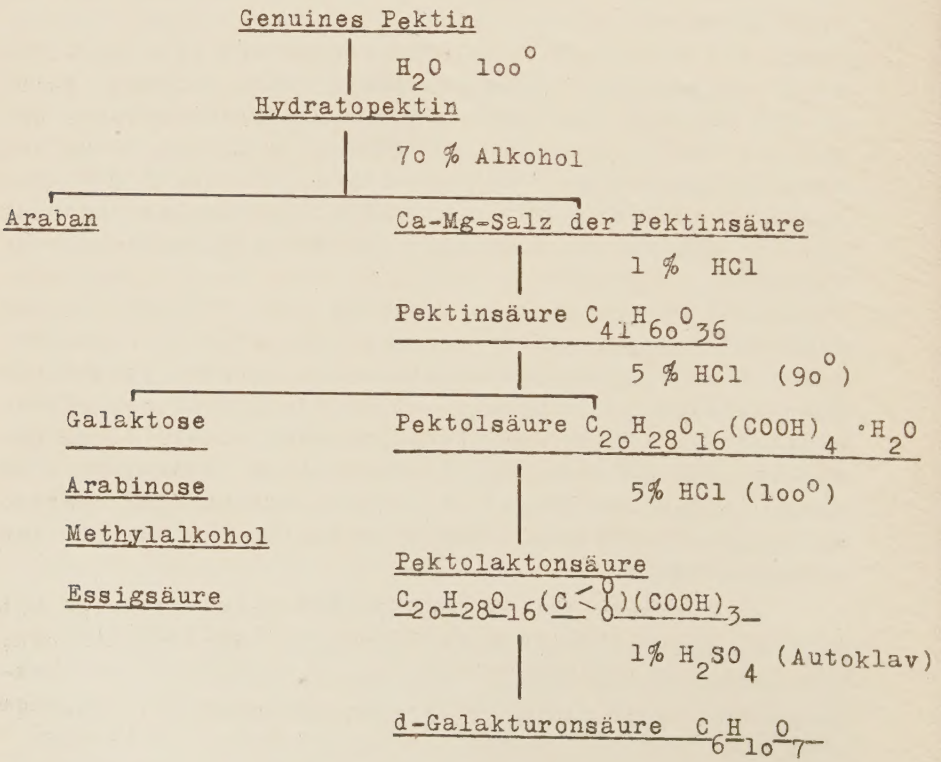
Aber auch hier kam man zunächst nicht viel weiter. SCHEIBLER[14] gelang es 1868, "Metapektinsäure" in eine Säure und einen Zucker zu spalten. Diese Auffindung von Arabinose, die interessanterweise auch die erste Darstellung dieses Zuckers war, veranlaßte ihn zu der Annahme, daß Pektin wahrscheinlich ein Glukosid und die "Muttersubstanz der Zucker" sei. Auf Grund der Feststellung, daß Metapektinsäure identisch mit Arabinsäure ist, bezeichnet REICHARD [15] die Pektinkörper als den Gummiarten nahestehende, gallertgebende Kohlehydrate.
Voneinander unabhängige Arbeiten von TOLLENS [16] und TSCHIRCH resultieren in der gleichen Ansicht, daß Pektine zu den Oxypflanzenschleimen zu rechnen seien. Auch die Entdeckung von Galaktose als zweiter Kohlehydratbestandteil durch HERZFELD im Jahre 1891 [17] konnte nichts zur Entscheidung dieser Frage beitragen, und erst im zweiten Jahrzehnt dieses Jahrhunderts gelang es einigen Forschern, tiefer in die Chemie des Pektins einzudringen.

1917 konnte Th.v.FELLENBERG[18] seine wichtige Entdeckung des Methylalkohols in Pektin veröffentlichen, und er definiert Pektin als den Methylester der Pektinsäure. Nach seinen Befunden vermutet er außerdem noch eine Menthylpentose und ein Molekül Galaktose in Bindung mit dem Hauptbestandteil einer Oktomethoxypektinsäure.

Gleichzeitig mit den Fellenbergschen Resultaten machte F. EHRLICH [19] die grundlegende Entdeckung der Galakturonsäure als Hauptbestandteil der Pektinsäure. Der großen Bedeutung wegen, die die Arbeiten EHRLICH's für den Fortschritt der Pektinchemie hatten, und des weitgehenden Einganges wegen, den sie in die Literatur fanden, soll hier etwas näher auf seine Ergebnisse eingegangen werden.

EHRLICH untersuchte das in Zuckerrüben und verschiedenen Früchten enthaltene Pektin, und gelangte in allen Fällen trotz qualitativer Verschiedenheit bei verschiedenem Ausgangsmaterial zu den gleichen hauptsächlichen Ergebnissen.

Abbauschema.



Wie das Abbauschema zeigt, wird nach vollständiger Entfernung der Farbstoffe und Kohlenhydrate durch alkoholische und wässrige Extraktion bei gelinder Temperatur aus dem so gereinigten und getrockneten Ausgangsmaterial durch Auskochen mit Wasser ein Präparat erhalten, das EHRLICH "Hydratopektin" nennt. Dieses Produkt, das nach Eindunsten des Wassers in Form gelbbrauner Blätter erhalten wird, läßt sich durch 7o % Alkohol in zwei Komponenten zerlegen; in das alkohollösliche Araban, ein Pentosan, das durch Säurehydrolyse oder Fermentwirkung zu 9o % in l-Arabinose verwandelt wird, und das nach EHRLICHschen Angaben eine konstante Beimengung von 2o % zu der zweiten Komponente des Hydratopektins ist, nämlich dem Ca-Mg-Salz der Pektinsäure. Dieses alkoholunlösliche Salz, das als weißes Pulver anfällt, wird in 1 % Salzsäurelösung weiter zerlegt in die freie Säure.

Diese EHRLICH'sche Pektinsäure ist eine farblose Substanz, die sich in Wasser mit gelblicher Farbe löst, und die für Pektinstoffe charakteristische Gelierfähigkeit besitzt. Die wässrige Lösung reagiert sauer gegen Lakmus und dreht um + 133 bis + 197°. Die Säure verhält sich wie ein reversibles Kolloid und ist aus Lösung durch fast alle Elektrolyte als Gallerte fällbar. EHRLICH nimmt an, daß eine Estersäure hochkomplexer Struktur vorliegt, denn bei darauffolgender Behandlung mit 5 % HCl erhält er Galaktose, Arabinose, Methylalkohol, Essigsäure und zwei Säuren strittiger Konstitution : die Pektol- und die Pektolaktonsäure. Diese beiden Tetragalakturonsäuren werden durch Behandlung mit 1 % H_2SO_4 im Autoklaven quantitativ in Monogalakturonsäure zerlegt, die folglich das äußerste Hydrolysenprodukt und den wichtigsten Bestandteil der Pektinsäure darstellt.

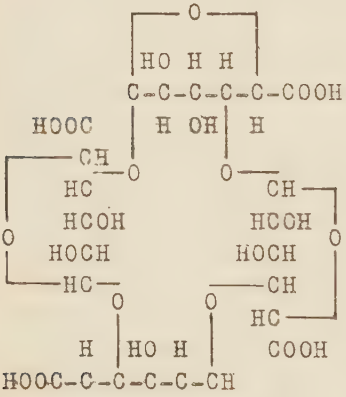
Aus den Werten der Elementaranalyse und den bei der Spaltung erhaltenen Produkten schließt EHRLICH auf folgende Pektinsäureformel:

$$C_{41}H_{6o}O_{36} + 9H_2O = 4C_6H_{1o}O_7 + 2CH_3OH + 2CH_3COOH + C_5H_{1o}O_5 + C_6H_{12}O_6$$

Pektinsäure — Galakturonsäure — Arabinose — Galaktose

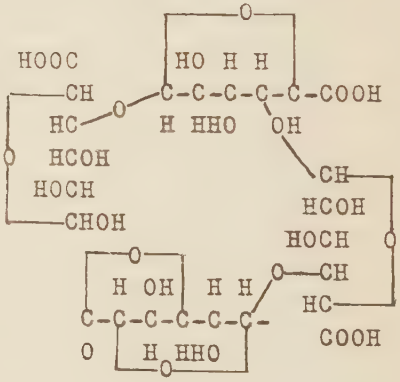
Diese Pektinsäureformel stützt sich außerdem noch auf eine in wässriger Lösung gemachte kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung, welche Werte zwischen 1125 und 1358 ergab, während der theoretische Wert sich auf 1128 beläuft.

Als Basis des Pektinsäuremoleküls nimmt EHRLICH die vier Galakturonsäureeinheiten an, an welche die anderen Komponenten gebunden sein sollen. Aus der verschiedenen Abspaltbarkeit der Kohlehydratkomponenten und der Methoxyl- und Acetylgruppen schließt der Forscher daß die letzteren an die Galakturonsäure selbst gebunden sind, und zwar derart, daß zwei der vier Säuregruppen frei, zwei mit Methylalkohol verestert sein sollen. Das Gerüst des Komplexes glaubt EHRLICH mit der Abspaltung der Komponenten mittels 5 % Salzsäure unverändert in seiner Pektol- und Pektolaktonsäure isoliert zu haben, denen er folgende Formeln zuschreibt:



Pektolsäure

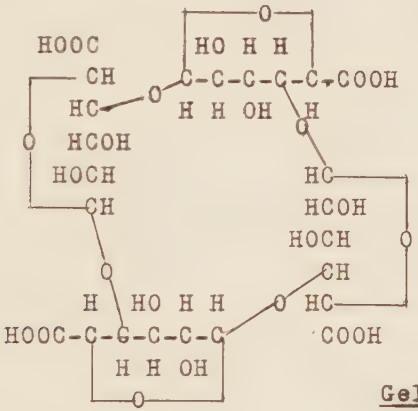
$\cdot H_2O$



Pektolaktonsäure

Für die Pektolsäure nimmt EHRLICH also einen Ring von 4 Galakturonsäuren unter Austritt von 4 Molekülen Wasser unter Beibehaltung von 1 Molekül Konstitutionswasser an. Aus ihr soll durch Ringsprengung die Pektolaktonsäure entstanden sein. Die beiden Säuren unterscheiden sich nicht nur durch ihr Verhalten gegen Fehlingsche Lösung, die allein durch Pektolaktonsäure reduziert wird, sondern vor allem dadurch, daß nur Pektolsäure und ihre Derivate gallertartige Fällungen ergeben.

EHRLICH macht daraufhin die Ringstruktur für die Gelierfähigkeit verantwortlich , und diese Ansicht stützt er noch durch die Darstellung einer dritten Tetrasäure, die er durch kalte, alkalische Hydrolyse aus Pektinsäure erhalten haben will. Diese "Gelpektolsäure", die in vielen physikalischen Eigenschaften der Pektolsäure stark ähnelt, zeichnet sich durch vollkommene Symmetrie aus, und EHRLICH sieht darin den Grund ihrer selbst die Pektolsäure weit übersteigenden Gelierfähigkeit.



Gelpektolsäure

Diese EHRLICHsche Konstitutionshypothese, die bereits Eingang in die Literatur gefunden hat, kann aber nach den neuesten Anschauungen nicht für ein hochkolloidales Produkt wie die Pektinsäure gelten. In ihrem ganzen chemischen und physikalischen Verhalten zeigt sie vielmehr Ähnlichkeit mit anderen hochmolekularen Stoffen, wie z.B. Zellulose, Stärke u.a., und die Aufklärung der Pektinstoffe ist darum notwendigerweise eng verbunden mit der allgemeinen Kenntnis hochmolekularer Naturstoffe.

III. Der Bau hochmolekularer Naturstoffe.

Alle diese Substanzen, zu denen außer Zellulose, Stärke , Kautschuk und den Eiweißstoffen eine Reihe höchstwichtiger Naturstoffe zählen, enthalten einen einfachen Grundstoff eingebaut in ein großes Molekül.

Die Aufklärung ihrer Konstitution ist durch gewisse, allen gemeinsamen Eigenschaften erschwert: Die Hochmolekularen sind feste Stoffe, die nicht unzersetzt flüchtig sind. In geeigneten Lösungsmitteln quellen sie stark auf und ergeben - sofern sie überhaupt in Lösung gehen - ausnahmslos kolloide Lösungen.

Die üblichen Methoden der Konstitutions- und Molekulargewichtsbestimmungen versagen an diesen Stoffen, und lange Zeit hindurch herrschten die verschiedensten Anschauungen über ihren Chemismus.

In das Gewirr der Theorien brachten Klarheit erst die systematischen Untersuchungen H. STAUDINGERs[20], der zu Recht erkannte, daß das Studium der komplizierten Naturstoffe nur erfolgreich sein könne, wenn Erfahrungen über das Wesen einfacher, synthetischer hochmolekularer Stoffe bekannten Baues vorliegen.

Als Untersuchungsmaterial oder sogenannte "Modellsubstanzen" dienten STAUDINGER solche polymerisierbaren Stoffe, die ein ähnliches Bauprinzip aufweisen, wie es von den hauptsächlich interessierenden Naturstoffen zu erwarten war.

An den Lösungen dieser Substanzen wurden zunächst Viskositätsmessungen angelegt, die im Verein mit Polydispersitätsbestimmungen mittels der SVEDBERG'schen Ultrazentrifuge [21] und mit Strömungsdoppelbrechungsmessungen von R. SIGNER[22] weitgehende Rückschlüsse zuließen auf den Lösungszustand und die Molekülform und -größe der Hochmolekularen.

Die wesentlichen Ergebnisse dieser Arbeiten seien hier in kürzester Fassung zusammengestellt:

Bei der Polymerisation einer Substanz führt von den Niedermolekularen zu den Hochmolekularen ein kontinuierlicher Übergang, eine "polymer-homologe Reihe" von Stoffen gleichprozentiger Zusammensetzung. Im Verlauf einer solchen polymer-homologen Reihe werden die bei den niederen Gliedern noch scharf ausgeprägten Unterschiede in den chemischen und physikalischen Eigenschaften immer geringer. Aus diesem Grunde gelingt bei Hochpolymeren nur noch die Trennung in "polymereinheitliche" Fraktionen, in denen ein Gemisch großer, polymerhomologer Moleküle vorliegt, die sich in ihrem Gewicht kaum voneinander unterscheiden.

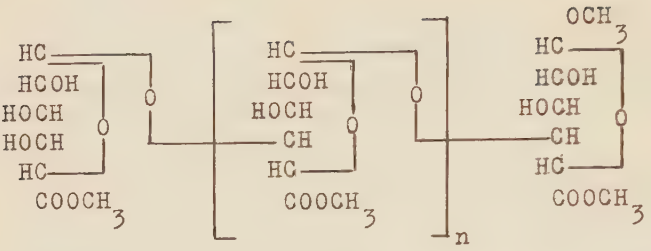
Die Lösungen der Hochmolekularen sind "Molekülkolloide", d.h. die Moleküle sind mit den Kolloidteilchen identisch. Die Moleküle haben kettenförmigen Bau und können eine Länge vom 1000-fachen ihres Durchmessers erreichen. Die Länge der "Fadenmoleküle" ist daher ausschlaggebend für die Kolloideigenschaften, und aus dem Verhalten verdünnter Lösungen, in denen sich die Moleküle gegenseitig nicht stören, lassen sich direkte Rückschlüsse auf die Molekülgröße ziehen.

Die Anwendung der für die Modellsubstanzen gültigen Gesetzmäßigkeiten und Untersuchungsmethoden auf die hochmolekularen Naturstoffe gestattete ein bedeutend tieferes Eindringen in ihrem Chemismus, und aus diesem Grunde wurden auch in der Pektinforschung neue Wege beschritten.

IV. Neuere Arbeiten.

Von dem Gedanken geleitet , daß einerseits der EHRLICHsche Abbau einen tiefen Eingriff in das Pektinmolekül bedeutet und daß andererseits das viskose und gelatinierende Verhalten der Pektinsäure mit einem niedermolekularen cyclischen System nicht vereinbar ist, prüften als erste MORELL und LINK, ob die Pektinsäure ein höheres Molekulargewicht besitze [23].

Durch 9o stündiges Erhitzen eines Polygalakturonids mit salzsäurehaltigem Methylalkohol am Rückflußkühler erhielten sie neben gelöstem α-Methylgalakturonsäuremethylester einen völlig veresterten Rückstand, der im Gegensatz zum Ausgangsprodukt wasserlöslich war und von Alkohol als schneeweiße Substanz gefällt wurde. Sie definierten diese Substanz als ein Gemisch veresterter Polygalakturonsäureglykoside und konnten aus ihren eyperimentellen Daten auf eine Kette von 8-1o Galakturonsäureeinheiten schließen. Die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung ergab 1358 $\pm$ 2oo, also noch ein Molekulargewicht EHRLICHscher Größenordnung.



Polygalakturonsäuremethylglykosid (n=8-1o)

Der Fortschritt der Morell-Link'schen Arbeit liegt vor allem darin, daß sie ihr Produkt viskosimetrischen Messungen unterwarfen. Diese ergaben einen konstanten Wert, der schon einem niederen Hemikolloid entspricht, nicht aber einem niedermolekularen Stoff, wie es die EHRLICH'sche Pektinsäure ist. Da augenscheinlich die lange Behandlung mit siedendem salzsäurehaltigem Alkohol auch hier schon eine grundlegende Molekülveränderung hervorgerufen haben muß, kann auch die aus 8-1o Einheiten bestehende Kette nicht als Grundmolekül der Pektinsäure angesehen werden.

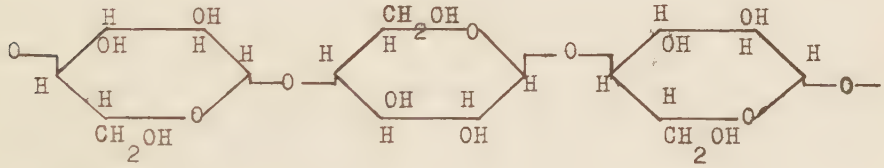
Röntgenographische Messungen von H. MEYER und K.MARK [24] hatten zu der Vermutung geführt, daß im Pektinsäuremolekül lange Fadenmoleküle vorliegen müssen.

L. CORBEAU [25] untersuchte daraufhin das Doppelbrechungsvermögen von Pektinfäden und -filmen, die er durch Ausdüsen einer Pektinlösung in Alkohol-Äther-Mischung erhielt. Er stellte fest, daß sich die Fäden in Luft und Canadabalsam negativ einachsig doppelbrechend verhalten, in Wasser aber dreht sich der Sinn der Doppelbrechung um und wird positiv. Auch Pektinfilme zeigen in konvergent polarisiertem Licht positiv einachsige Doppelbrechung mit senkrecht zur Stäbchenrichtung stehender langer Achse des Indexellypsoids. CORBEAU erklärt dies Verhalten durch Annahme von submikroskopischen, in die Fadenrichtung der Pektinmoleküle gestellten Kristalliten und einem intermicellaren Stoff von mittlerem Brechungsindex. In Pektinfilmen nimmt er parallel zur Oberfläche liegende, doch nicht weiter orientierte Kristallite an.

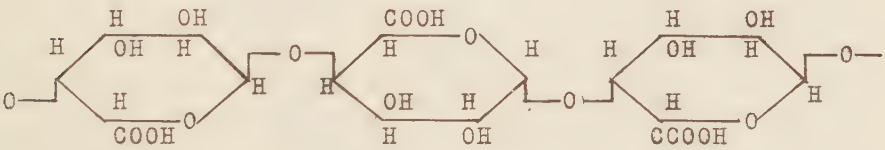
Von BURGERS[26] gemachte Röntgenogramme bestätigen diese Auffassung, daß in Pektinfäden und -filmen orientierte Kristallite angenommen werden müssen.

Diese schon auf lange Fadenmoleküle hinweisenden Resultate veranlaßten H.F.HENGLEIN und seine Mitarbeiter BOCK, FRITSCHI, SCHNEIDER und ZIERVOGEL, das Pektinproblem in wieder anderer Weise anzugreifen.

Es war bisher nicht beachtet worden, daß eine große Ähnlichkeit zwischen dem Bild der Polygalakturonsäure und dem der Zellulose besteht, wenn man beide Stoffe in der bekannten Zelluloseraumformel schreibt.



Zellulose



Polygalakturonsäure

Diese formale Ähnlichkeit kommt gleichfalls im chemischen Verhalten klar zutage, wenn man Pektin, das nach den früheren Resultaten ein Methylester ist, mit Zelluloseestern, z.B. der Methylzellulose, vergleicht: beide sind quellbare, wasserlösliche Substanzen.

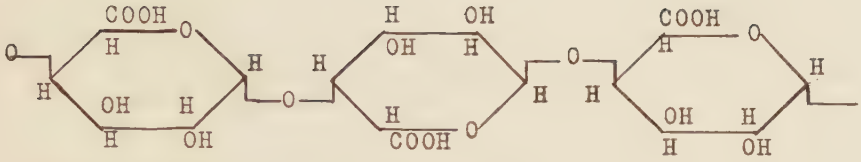
Von dieser Tatsache ausgehend, stellten HENGLEIN und seine Mitarbeiter verschiedene Pektinsäureester her. Hauptuntersuchungsmaterial ihrer Arbeiten ist "Nitropektin" , ein durch milde Nitrierung aus Pektinsubstanzen erhaltenes Produkt. Das Nitropektin ist jedoch kein wohldefiniertes Präparat, sondern erwies sich jeweils als ein Gemisch von Substanzen gleicher Zusammensetzung aber verschiedener Moleküllänge, also von Polymerhomologen. Die Nitropektine aus EHRLICHscher

Pektinsäure unterschieden sich von den durch direkte Nitrierung von Pflanzenmaterial erhaltenen nur durch die Molekülläge, da der Nitrierungsverlauf gleichzeitig alle Komponenten des nativen Pektins abspaltet. Die augenscheinlichste äußere Veränderung zeigte die Umkehrung der Löslichkeitsverhältnisse: im Gegensatz zu der wasserlöslichen, mit organischen Lösungsmitteln fällbaren Pektinsäure sind die Nitropektine und ebenfalls die über das Nitropektin hergestellten Acetyl- und Formylpektine aus organischen Lösungsmitteln mit Wasser fällbar. Diese Tatsache erhärtet nicht nur die Ähnlichkeit mit Zellulosederivaten, sondern die erhaltenen Ester ermöglichten ein bedeutend tieferes Eindringen in den Chemismus der Pektinstoffe.

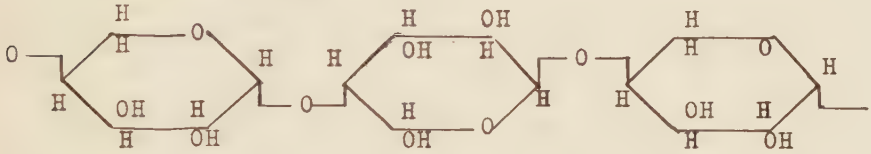
Die Darstellung reiner Pektinstoffe hat sich immer wieder als sehr schwierig erwiesen, da infolge der großen Adsorptionsfähigkeit der kolloiden Substanz Verunreinigungen trotz mehrfacher Reinigung bei schonender Behandlung hartnäckig mitgeschleppt werden. Dazu kommt, daß die Lösungen der weniger kolloiden Ester in apolaren Lösungsmittel physikalisch-chemischen Messungen leichter zugänglich sind, und so bringt die HNGLEINsche Schule folgende Resultate:

Die nach osmotischen Messungen ermittelte Molekülgröße der Pektinester ist von gleicher Größenordnung wie die der Pektinsäure , sodaß wahrscheinlich kein oder nur ein geringer Abbau stattgefunden hat. Die Ester enthalten weder Galaktose noch Arabinose, und die Forscher schließen daraus, daß diese Zucker nur Begleitstoffe, nicht aber Komponenten der Pektinstoffe sind.

Wenn trotzdem EHRLICH seiner Pektinsäure die bekannte hochkomplexe Struktur zuschreibt, so liegt das daran, daß eine quantitative Trennung der Zuckerkomponente von der Pektinsäure praktisch unmöglich ist. Tatsächlich haben vor allem die Pentosane einen der Polygalakturonsäure analogen Bau und sind durch dekarboxylierende Fermente aus dieser entstanden.



Polygalakturonsäure



Pentose

Über das Molekulargewicht von Araban liegt bisher nur eine Bestimmung von T.K. GAPONENKOW [28] vor, die sich auf kryoskopische, osmotische , viskosimetrische und chemische Messungen stützt, welche sehr verschiedene Werte ergaben. Die den Tatsachen wahrscheinlich am ehesten entsprechende Molekülgröße liegt bei 5650 ± 680 und wurde durch osmotische und chemische Bestimmung ermittelt. Dies Resultat zeigt bei aller Ungenauigkeit, daß auch das Araban hochmolekular ist und sich aus 40-50 Arabinosen zusammensetzt.

Hatte schon 1927 NELSON[29] berichtet, daß er keine Essigsäure in den Pektinstoffen ermitteln konnte, und fand auch EHRLICH diesen Stoff nur in einigen seiner untersuchten Substanzen, so stellt SCHNEIDER wieder fest, daß im Pektinmolekül keine Essigsäure vorhanden ist. Bei der Feststellung von Essigsäure handelt es sich wahrscheinlich um Zersetzungsprodukte.

Als wahre Bestandteile der Pektinsäure bleiben also nur Polygalakturonsäure und Methylalkohol, der esterartig an die Säure gebunden ist.

Vor allem bedeutungsvoll sind die an den Estern gemachten physikochemischen Untersuchungen.

Die lange Form der Moleküle äußerte sich bei Röntgenuntersuchung von gedehnten, kunstseidenartigen Pektinesterfäden in schwacher Kristallitorientierung, wie sie CORBEAU schon an Pektinsäurefäden festgestellt hatte; Filme aus Estern zeigten größere Reißfestigkeit in der Längs- als in der Querrichtung.

Osmotische Messungen , die sowohl an Pektinsäure als auch an ihren Estern gemacht wurden, ergaben bei mangelnder Genauigkeit immerhin Werte, die weit außerhalb des von EHRLICH angegebenen Bereichs liegen.

Osmotische Molekulargewichtsbestimmung [30].

Pektinsäure	1125-1350	Ehrlich: kryosk.
" "	30- 40.000	Schneider: osm.
Nitropektin aus Pektinsäure	20- 40.000	Schneider: osm.
" " Hydratopektin	30- 50.000	" "
" " Trockenschnitz.	50-100.000	" "

Diese Messungen zeigen nicht nur, daß der EHRLICHsche Abbau bis zur Pektinsäure eine Änderung der Molekülgröße bewirkt haben muß, sondern auch, daß die Pektinsäure zu den Hochpolymeren zu rechnen ist.

Die Überführung von Nitropektin in polymeranaloge Produkte sowie konstantes Absinken der Viskosität von Esterlösungen in apolaren Lösungsmitteln bei steigender Temperatur ließen die Verfasser auf Vorliegen von Makromolekülen schließen.

Viskositätsmessungen bei verschiedenen Konzentrationen endlich zeigten einen stärkeren Viskositätsanstieg bei konzentrierteren Lösungen , dessen Grund man wohl zu Recht im Vorliegen von Fadenmolekülen mit großem Wirkungsbereich sieht.

HENGLEIN und SCHNEIDER versuchten auch eine erste annähernde Berechnung des Molekulargewichtes ihrer Ester, indem sie aus den gefundenen Werten ihrer 5 % Lösungen unter Anwendung der Staudinger'schen K_m-Konstante für Nitrozellulose das Molekulargewicht von Nitropektin zu 22.700 berechneten.

Schlußendlich folgern HENGLEIN, SCHNEIDER und Mitarbeiter, daß Pektinsäure tatsächlich eine der Zellulose entsprechende Formel zukomme: die Kettenlänge ist zwar geringer als die der Zellulose, jedoch größer als die der Stärke , und die Pektinsäure steht also in Bezug auf ihre kolloidchemischen Eigenschaften zwischen diesen Substanzen.

Am Ende dieses kurzen historischen Überblickes seien - der Klarstellung halber - noch einmal die jetzt in der Literatur angeführten Pektindefinitionen mitgeteilt und miteinander verglichen.

1. Nomenklatur von Sucha-Ripa:

Protopektin	Zellulose - Pektin - Verbindung von je nach Alter der Pflanze und Schichtung der Lamellen verschiedener Zusammensetzung.
Freies Pektin	Methoxylierte Pektinsäure, aus Protopektin durch Ersatz der Zellulose durch Methylalkohol entstanden.
Hydrol.Pektin	Partiell methoxyliertes Pektin
Pektinsäure	Methoxyl- und arabanfreie Polygalakturonsäure, wahrscheinlich identisch mit EHRLICH's Gelpektolsäure.

2. Nomenklatur von Ehrlich:

Genuines Pektin	Protopektin = Tetraaraban - Tetragalaktan-Verbindung.
Hydratopektin	Tetraaraban - Tetragalaktan-Gemenge
Ca-Mg-Pektat	Tetragalaktan = Ca-Mg-Salz der Pektinsäure.
Pektinsäure	Dimethoxy-diaceto-arabino-galaktotetragalakturonsäure.
Tetragalakturonsäuren	a) Gelpektolsäure b) Pektolsäure c) Pektolaktonsäure.

3. Nomenklatur von Henglein, Schneider u.Mitarbeitern.

Pektinstoffe	Gemenge von Pektinprodukten und Ballaststoffen.
Pektin	Methoxylierte Polygalakturonsäure.
Pektinsäure	Freie Polygalakturonsäure.

Schon diese verschiedenen Definitionen zeigen einen deutlichen Unterschied in der chemischen Auffassung der einzelnen erhältlichen Pektinkörper.
Das native Protopektin, das, wie schon FREMY bemerkte, nie rein erhalten werden kann, wurde immer wieder als ein Kalkpektat angesehen, und schließlich nimmt auch EHRLICH , ohne weiter darauf einzugehen, dies an, wenn sein Ca-Mg-Salz durch milde Auslaugung aus dem Protopektin herausgelöst sein soll. Hier aber kann man sich auf Grund verschiedener Arbeiten von Pektinforschern und Botanikern einer These anschließen, die auf eine Arbeit von WIESNER aus dem Jahre 1861[31)] zurückgreift, und die vor allem von SUCHA-RIPA vertreten und ausgebaut wurde. Nach dieser Ansicht ist Protopektin eine Verbindung von Pektin mit Zellulose , die erst durch Kochen oder Behandlung mit heißen Säuren gespalten wird. Mit zunehmender Reife wird die Zellulosekomponente durch Methylalkohol ersetzt, und die so entstandenen, hochmethylierten Ester bilden nach SUCHA-RIPA's Meinung das in warmem Wasser lösliche "freie Pektin". Die durch gewaltsamere Hydrolyse erhältlichen Pektine unterscheiden sich zunächst von dem freien Pektin durch geringeren Veresterungsgrad.

Das EHRLICHsche Hydratopektin ist mit diesen Produkten nicht identisch; analog seiner Darstellung handelt es sich hier um ein stark mit Kohlehydraten und Mineralsalzen verunreinigtes Produkt, wie wohl auch das Ca-Mg-Salz der Pektinsäure wahrscheinlich nur eine verunreinigte Pektinsäure ist. Die starke Adsorptionsfähigkeit der hochkolloiden Substanz bewirkt ein hartnäckiges Anhaften der Ballaststoffe , die zu dieser irrigen Auffassung des hydrolytisch erhaltenen Pektins führte. EHRLICHs Hydratopektin und Ca-Mg-Salz sind also identisch mit dem Gemisch von Pektinprodukten und Ballaststoffen, das die Henglein'sche Schule als "Pektinstoffe" bezeichnet. Infolge der innigen Adsorption der Arabinose und Galaktose genügt nach den Untersuchungen von G.SCHNEIDER die wiederholte Behandlung mit 7o % Alkohol nicht zu ihrer vollständigen Entfernung. Nach seinen Resultaten wird auf diese Weise nur eine Fraktionierung erreicht, die zu einem Endwert führt. Diese Tatsache spricht dafür, daß auch im Pektinmole-

kül keine chemischen Bindungen an ein Pentosan oder Hexosan vorliegen. Tatsächlich sind die Pektinester von diesen Kohlehydraten frei, und wie SCHNEIDER betont, ist nicht einzusehen, daß die Ätherbindung dieser Stoffe, wie sie EHRLICH annimmt, leichter spaltbar sein soll als die Esterbindung des Methylalkohols, der bei diesen Veresterungen nicht verseift wird.

Von dem komplizierten EHRLICH'schen Pektinmolekül bleibt also nichts anderes übrig als eine methoxylierte Pektinsäure, die, wenn auch bedeutend höher polymerisiert als die Tetrasäuren, immerhin eine Polygalakturonsäure darstellt.

V. Problemstellung.

Während die Fragen nach Bildung und Lokalisierung der Pektinstoffe in der Pflanze vor allem den Botaniker interessieren, sucht der Chemiker hauptsächlich ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften zu erforschen. Da diese aber Funktionen der Molekülform und -größe sind, ist es von Wichtigkeit für die Kenntnis der Substanz, ein genaues Bild des Moleküls zu erhalten.

Nach kolloidchemischen Erkenntnissen und den Untersuchungen der Pektinester kann kein Zweifel darüber sein, daß es sich bei Pektinsäure um einen weit höheren Polymerisationsgrad handelt als um eine Tetrasäure. Eine unveresterte, möglichst schonend hergestellte Pektinsäure kann ein noch bedeutend höheres Molekulargewicht haben als die Nitropektine, die ja eine Nitrierung wohl einen Abbau, nie aber eine Molekülvergrößerung hervorrufen kann.

Zweck der vorliegenden Arbeit war es darum, mittels analytischer und physiko-chemischer Untersuchungen die Verhältnisse an Pektinsäure zu untersuchen und einen ungefähren Einblick in Teilchenart, Teilchengröße und -form zu erhalten.

Zu diesem Zweck wurden zunächst Erfahrungen zur Darstellung möglichst wenig abgebauter Produkte aus Orangenschalen gesammelt, und als Untersuchungsmaterial für die analytischen und physiko-chemischen Messungen

wurden die selbst hergestellten Substanzen sowie ein technisches Citruspektin verwandt.

Es erwies sich, daß die zur völligen Klärung der Verhältnisse nötigen Untersuchungen den Rahmen dieser Arbeit überspannen mußten. Es war z.B. nicht möglich, den Prozentsatz des Arabangehaltes der selbst hergestellten Substanzen zu erfassen. Erst müssen genauere Erfahrungen über das typische Verhalten der Säure bei Anwesenheit eines möglichst reduzierten Zuckeranteils vorliegen, ehe man bestimmtere Differenzierungen machen kann.

Aus diesem Grunde wurden die vorliegenden Substanzen nach Festlegung der analytischen Daten hauptsächlich Viskositätsmessungen bei den verschiedensten Bedingungen unterworfen, und im folgenden soll über die insgesamt gemachten Untersuchungen des Näheren berichtet werden.

B. Darstellung.

I. Präparation.

Es lag im Sinne der geplanten Untersuchungen, möglichst native Pektinsäure physiko-chemischen Messungen zu unterwerfen , und darum erschien es wünschenswert, Material bekannter Vorbehandlung und möglichst geringen Abbaugrades zu verwenden. Aus diesem Grunde wurde zunächst von der Anwendung technischer Produkte abgesehen und die Herstellung von Pektinsäure nach verschiedenen milden Verfahren im Laboratorium selbst angelegt.

Die zahlreichen Methoden der Pektindarstellung nach Angaben der Wissenschaftler und technischer Patente mußten fast sämtlich abgelehnt werden, da sie sich entweder auf Säurewirkung oder auf wässrige Hydrolyse bei hohen Temperaturen und Überdruck gründen, Bedingungen, die eine starke Veränderung der ursprünglichen Moleküle bewirken.

Aus der Fülle der Vorschriften wurden zwei Darstellungsverfahren ausgewählt, die den gestellten Forderungen am ehesten entsprechen:

1. der hydrolytische Abbau nach F. EHRLICH [32],
2. das elektrodialytische Verfahren nach R.A. GORTNER; A.P.1 915 568 [33].

Als Ausgangsmaterial diente in allen Fällen das Pektin der Orangenschalen, das vor allem seiner leichten Beschaffbarkeit wegen gewählt wurde

Doch es gelang auch hier nicht, eine einheitliche Substanz zu isolieren, da sich bei den gewählten milden Bedingungen die Trennung der Pektinsäure von den Ballaststoffen und von den Zuckern im besonderen als nicht möglich erwies.

Von der Herstellung einer vollkommen arabanfreien Pektinsäure wurde daher bei den vorliegenden Untersuchungen abgesehen und zu den physiko-chemischen Messungen eine Substanz benutzt, die eventuell ein Gemisch beider Stoffe darstellt. Die Trennung der Zuckerkomponente und die Festlegung ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften ist eine Aufgabe, die in einer

besonderen Arbeit näher zu untersuchen wäre. In dieser Arbeit seien an späterer Stelle gewisse Abschätzungen des Arabangehaltes auf Grund analytischer Daten angeführt.

Bei der Darstellung der untersuchten Substanzen nach den beiden ausgewählten Verfahren ergaben sich verschiedene Schwierigkeiten, die einige Abänderungen der Vorschriften notwendig machten. Aus diesem Grunde sollen im folgenden die angewandten Methoden etwas näher ausgeführt werden.

a) Die hydrolytische Aufarbeitung nach EHRLICH.

Es wurden zwei Aufarbeitungen nach EHRLICH ausgeführt, die als E_1 und E_2 bezeichnet werden sollen.

EHRLICH geht aus von bei 40° getrockneten Orangenschalen, die durch 14 tägige Behandlung mit Alkohol bei Zimmertemperatur und anschließende 3stündige warme Extraktion mit Alkohol vom Farbstoff befreit werden.

Ein Vorversuch zeigte, daß die getrockneten, in der Kugelmühle pulverisierten Schalen nach dieser Behandlung mit 82 % Alkohol noch nicht farbstoffrei waren. Das 3 stündige Digerieren auf dem Wasserbad mußte insgesamt 19 mal wiederholt werden, ehe der überstehende Alkohol farblos war.

Der Ansatz der ersten Aufarbeitung wurde darum mit einigen Veränderungen vorgenommen. Es erschien zunächst unzweckmäßig, getrocknetes Material zu der Extraktion mit 82 % Alkohol zu verwenden, da die Schalen hierbei erneut wasserhaltig werden. Die gleiche Wirkung war zu erwarten bei sofortiger Behandlung der frischen Schalen mit 96 % Alkohol. Als milderes und schnelleres Verfahren wurde darum mit frischen, ungetrockneten Schalen eine Soxleth-Extraktion angelegt. Nach dieser abgeänderten Methode genügten 1o Stunden zur vollständigen Extraktion , und nach der Trocknung des Rückstandes blieben von 4o gr frischem Ausgangsmaterial noch 15 gr entfärbte Trockensubstanz (37,5 %).

Die Weiterverarbeitung wurde genau nach EHRLICHscher Vorschrift ausgeführt. Sechsmaliges, je 2stündiges Auslaugen mit Wasser von 55° ergab Fraktionen, von denen die beiden letzten schon einen negativen Ausfall

der TOLLENS'schen α - Naphtolreaktion auf Zucker ergaben. Diese sechs Auszüge wurden bei 4o° im Vakuum getrennt auf 1oo-15o ccm eingeengt, wobei die Lösungen äußerst stark schäumten , und dann mit dem doppelten Volumen 7o % Alkohols gefällt. Der Schalenrückstand wurde sechsmal während 3o-12o Minuten mit siedendem Wasser ausgezogen und die einzelnen Fraktionen wie die 55°-Auszüge im Vakuum eingeengt und mit 7o % Alkohol gefällt. Die so aus den 1oo°-Fraktionen erhaltenen gallertigen Niederschläge von EHRLICH'schem Ca-Mg-Salz wurden wieder in Lösung gebracht und sollten unter Toluol aufbewahrt werden. Nach wenigen Tagen zeigten sich aber in diesen Lösungen starke Trübungen und feine Sedimente , und darum wurden auch diese Lösungen eingeengt und erneut mit 7o % Alkohol gefällt. Die Ca-Mg-Salze sind nach EHRLICHscher Vorschrift im Ofen bei 12o° zu trocknen. Hier zeigte sich aber, daß die Niederschläge sich schon unterhalb 9o° verfärbten und unter Spratzen zu harten Klumpen zusammenballten, eine Beobachtung, die auch von G.SCHNEIDER[34)] gemacht wurde. Die Trocknung wurde darum bei 90° abgebrochen und die Weiterverarbeitung auf Pektinsäure vorgenommen. Von insgesamt 2,1 gr erhaltenem Ca-Mg-Salz, also 14 % des getrockneten Ausgangsmaterials, wurden 1,5 gr verwendet und o,6 gr Pektinsäure erhalten, also 5,8 % des Ausgangsmaterials.

Bei der Isolierung erwies es sich als sehr langwierig, die farblosen Gallerten von Chlorionen zu befreien, und die Niederschläge mußten zu diesem Zwecke 2o mal in 7o % Alkohol suspendiert und wieder auszentrifugiert werden. Die zunächst farblos und gallertig ausgefallenen Pektinsäurepräparate schrumpften bei der Trocknung im Vakuumexsikkator unter Schwefelsäure unter Synärese zusammen zu verfärbten, gelblichen, harten Bröckchen. Die Ausbeute fiel wohl deshalb geringer aus als die EHRLICH'sche von 9 %, weil die Trocknung nicht so weit geführt worden war wie vorgeschrieben.

Beim Lösen einiger dieser Fraktionen zu Viskositätsmessungen zeigte sich, daß im Vergleich zu ungetrockneten Substanzen die getrockneten Produkte eine

viel größere Löslichkeit und stark herabgeminderte Viskosität besaßen, was wahrscheinlich in einer Veränderung des Molekülbaues durch den Trockenprozeß begründet ist.

Es wurde darum eine zweite EHRLICH'sche Aufarbeitung angelegt unter Vermeidung aller Faktoren, die eine chemische Veränderung zur Folge haben konnten.

Als Ausgangsmaterial dienten diesmal wieder bei 40° vorgetrocknete Orangenschalen , die zunächst wie bei der ersten Aufarbeitung durch Soxleth-Extraktion entfärbt und dann durch Wasser von 55° ausgelaugt wurden. Bemerkenswerterweise war hier auch die sechste Auslaugung noch nicht zuckerfrei, ein Beweis dafür, daß die Zucker den Pektinstoffen in variablem Prozentsatz beigemengt und nur schwierig abzutrennen sind. Trotzdem wurde , um weiteren Abbau zu vermeiden, der Rückstand sofort mit siedendem Wasser ausgezogen. Die einzelnen Fraktionen wurden wie bei der ersten Aufarbeitung eingeengt - wobei wieder starkes Schäumen auftrat - und mittels 70 % Alkohol gefällt. Das erhaltene Ca-Mg-Salz wurde aber nicht getrocknet, sondern gleich auf Pektinsäure verarbeitet. Die Niederschläge der 55°-Fraktionen wurden dabei zur Hälfte im Vakuumexsikkator getrocknet , zur Hälfte in Lösung unter Toluol aufbewahrt. Von den sechs Auslaugungen bei 100° waren nur 3 aufgearbeitet worden, und zwar wurde je eine Hälfte nach der EHRLICH'schen Methode behandelt, während die andere Hälfte zur elektrodialytischen Pektinsäuregewinnung diente.

Es gelang auch hier nicht,die erhaltenen Produkte durch Umfällung rein weiss zu erhalten.

Schematische Darstellung der Pektingewinnung nach EHRLICH.

E_1.

40 gr frische Schalen

| 10 stündige Soxleth-Extraktion

15 gr farbl. Trockensubstanz (37,5 %)

| 55°-Auszüge, Fällung mit 70% Alkohol

0,5 gr Ca-Mg-Salz (3,3%)

S_1: 0,42 gr
S_2: 0,50 gr
S_3: 0,32 gr
S_4: 0,23 gr
S_5: 0,38 gr
S_6: 0,25 gr

Rückstand

| 100°-Auszüge
Fällung mit 70 % Alkohol

2,1 gr Ca-Mg-Salz (14 %)

| 1% HCl. Fällung mit Alkohol

0,6 gr Pektinsäure (5,8 %)

P_1: 0,06 gr P_4: 0,09 gr
P_2: 0,08 gr P_5: 0,09 gr
P_3: 0,19 gr P_6: 0,09 gr

E_2.

50 gr getrocknete, gepulverte Schalen

| 12 Tage unter Alkohol
15 stündige Soxleth-Extraktion

23 gr farblose Trockensubstanz (46%)

| 55°-Auszüge, Fällung mit 70% Alkohol

1,1 gr Ca-Mg-Salz (4,7%)

Rückstand

| 100°-Auszüge,
Fällung mit 70% Alkohol

Ca-Mg-Salz

S_A: 0,22gr S_C: 0,38gr S_E: 0,29 gr

| Fällung mit Alkohol, bezw.
Elektrodial. aus 1% HCl

Pektinsäure

$P\alpha_{A/2}$: 0,12 gr $P\beta_{A/2}$: 0,06 gr
$P\alpha_{C/2}$: 0,07 gr
$P\alpha_{E/2}$: 0,08 gr

b) Die elektrodialytische Herstellung nach GORTNER.

Das Patent des Amerikaners R.A.GORTNER beschreibt, daß mittels Elektrodialyse in kalter, wässriger Aufschlemmung aus geeignetem Pflanzenmaterial oder schon teilweise aufgearbeiteten Pektinprodukten ein von mineralischen und niedermolekularen Beimengungen freies Pektin erhalten wird. GORTNER benutzt als Elektrodialysator eine der Pauli'schen entsprechende Apparatur, deren mittlere, von Membranen begrenzte Kammer der Aufnahme des Ausgangsmaterials dient.

Bei Stromdurchgang wandern die niedermolekularen Anionen und Kationen durch die Membran hindurch an die Elektroden, während die hochmolekularen Pektinsäureionen in der Mittelkammer zurückgehalten werden. Für die Ausbeute ist die Menge des zugesetzten Wassers von größter Wichtigkeit, da bei zu starker Verdünnung der Strom nur von den Ionen des Wassers getragen wird, während zu dicke Packung des Ausgangsmaterials den Stromtransport mechanisch behindert. Aus diesem Grunde sollten die Schalen soweit angerührt werden, daß sich Flüssigkeitskanäle zwischen dem festen Material hinziehen. GORTNER nimmt an, daß infolge der großen Oberfläche des fibrösen Pflanzenmaterials der Stromtransport mit besonders gesteigerter Leitfähigkeit an den Oberflächen benachbarter Fasern stattfindet, die eine elektrische Doppelschicht bilden und so zu ausgezeichneten Leitern werden. Diese Fasern bilden einen geringeren Widerstand als die Wasserkanäle , und für die elektrische und zeitliche Wirksamkeit ist darum genau abgemessener Wasserzusatz von hoher Bedeutung.

Da die elektrodialytische Pektindarstellung sowohl jegliche Säureeinwirkung als auch Temperaturerhöhung umgeht, wurden nach diesem Verfahren einige Darstellungen unternommen.

Die Patentschrift GORTNER's gibt nur die Wichtigkeit des genau abgemessenen Wasserzusatzes an, über die praktisch zuzufügende Menge sagt sie nichts aus. Es mußte darum eine Reihe von Vorversuchen gemacht werden, die ergaben, daß pektinhaltige Lösungen nur dann erhalten werden, wenn das Gemisch aus Orangenschalen und Wasser die Konsistenz eines dicken Breies besitzt.

Es wurden drei Aufarbeitungen mit frischem Ausgangsmaterial gemacht, die in der Folge als D_1, D_2 und D_3 bezeichnet werden sollen.

Die Aufarbeitungen D_1 und D_2 wurden in einer einfachen, selbsthergestellten Apparatur vorgenommen. Zur Aufnahme des Wasser-Schalen-Gemisches diente ein U-Rohr von folgenden Dimensionen:

Volumen	35o	ccm
Höhe	14	cm
Schenkelhöhe	9	cm
Schenkeldurchmesser	4	cm
Schenkelabstand	4	cm

In die Schenkel tauchende Dialysierhülsen dienten als Elektrodenkammern , und zwar diente als Anode ein Platindraht, als Kathode ein Kupferdraht.

Diese Anordnung ermöglicht eine Elektrodialyse nach demselben Prinzip wie der Pauli'sche Elektrodialysator, denn, um von der Anode zur Kathode zu gelangen, muß der Strom durch die Gesamtmenge des Ausgangsmaterials hindurch. Wenn nicht Fließwasser vorgesehen war, wurde das Wasser in den Seitenkammern je nach Anstieg der Stromstärke erneut, da es sich besonders in der ersten Zeit leicht trübte und gelb färbte. Während der Versuchsdauer wurde das Material stets unter Toluol gehalten, um Schimmelbildung zu vermeiden. Es wurde bei 4o Volt Spannung und unter steter Stromstärkekontrolle elektrodialysiert. Die Stromstärke war in allen Fällen gering und betrug zu Beginn der Elektrodialyse 1o - 2o mA, gegen Ende 8 - 1o mA. Nur bei der Aufarbeitung D_3, die in der Pauli'schen Apparatur vorgenommen wurde, stiegen die Anfangswerte auf 5o - 6o mA, da die größeren Oberflächen der Membranen und Elektroden einen schnelleren Stromtransport ermöglichen.

Der Ansatz der ersten Aufarbeitung bestand aus 18o gr frischen Orangenschalen. Nach dreiwöchentlicher, ununterbrochener Elektrodialyse wurde der Versuch unterbrochen. Das Gemisch von Rückstand und Pektinlösung wurde mittels einer Fruchtpresse getrennt, und es resultierte eine trübe , gelb gefärbte , etwas viskose Flüssigkeit. Diese wurde zentrifugiert und dann im Kutscher-Stäudel'schen Apparat mit Äther extrahiert. Die Lösung hellte sich um einiges auf, blieb aber trü-

be und gelb gefärbt. Bei darauffolgendem, nochmaligem Zentrifugieren bildete sich ein Bodensatz von gelbem Öl, der nicht weiter untersucht wurde. Die so gereinigte Lösung wurde durch Einfließenlassen in das doppelte Volumen Alkohol gefällt. Die erhaltenen gallertigen Pektinsäurefällungen wurden nach Auszentrifugieren teils im Vakuumexsikkator unter Schwefelsäure getrocknet, teils in wässriger Lösung unter Toluol aufbewahrt.

Die zweite und dritte Aufarbeitung wurden analog dieser ersten durchgeführt, mit dem Unterschied, daß als Ausgangsmaterial das Weiße frischer Orangenschalen, das Albedo, diente, und daß weiterhin durch wiederholtes Unterbrechen der Elektrodialyse verschiedene Fraktionen der Substanz erhalten wurden. Bei diesen Unterbrechungen wurden die Rückstände jeweils mit kaltem Wasser unter Schütteln vollkommen ausgelaugt, und die einzelnen Fraktionen getrennt gereinigt wie oben beschrieben.

Es lagen drei Fraktionen der Aufarbeitung D_2 vor, die zunächst alle mit Alkohol gefällt wurden. Die erste Fraktion wurde wieder in Lösung gebracht und unter Toluol aufbewahrt, während die beiden anderen Fraktionen im Vakuumexsikkator unter Schwefelsäure getrocknet wurden.

Auch bei der dritten Aufarbeitung waren drei Fraktionen erhalten worden, die jedoch nach der Reinigung ohne vorheriges Fällen in Lösung unter Toluol belassen wurden.

Alle Lösungen waren gelblich gefärbt, doch hellte sich die Farbe der ersten Fraktionen unter gleichzeitiger Viskositätsabnahme bei den weiteren Fraktionen immer mehr auf. Außerdem waren alle Fraktionen schon zu Beginn trübe, und die Trübung verstärkte sich mit zunehmendem Alter der Lösungen und wachsender Konzentration des Toluolzusatzes immer mehr. Das zur Verhütung von Schimmelbildung zugesetzte Toluol ließ sich in der ersten Zeit durch Abdunsten im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure unter weitgehender Klärung der Lösungen gut entfernen, nach mehrmonatiger Aufbewahrung der Lösungen aber entstand ein feiner, voluminöser Niederschlag, der auch beim Abdunsten des Toluols nicht

mehr verschwand. Vor der Aufführung der später zu besprechenden Viskositätsmessungen wurden diese Sedimente abfiltriert.

Die Pektinsäureausbeute der drei elektrodialytischen Aufarbeitungen war eine sehr verschiedene und ist in Tabelle 1 zusammengestellt. Die auf Trockensubstanz bezogenen Prozentwerte haben nur ungefähren Wert, da der Wassergehalt bei den verwendeten frischen Ausgangsmaterialien nicht jeweils gesondert bestimmt wurde. Der Gehalt des frischen Materials an entfärbter Trockensubstanz wurde nach den Ergebnissen der Aufarbeitung E_2 zu ungefähr 4o % angenommen und auf dieser Basis die prozentualen Ausbeuten auf Trockensubstanz bezogen.

Tabelle 1

Ausbeuten der elektrodial.Aufarbeitungen.

Aufarbeitung	fr.Ausgangsmaterial	Trockensubst.	Ausbeute
D_1	18o gr	ca 72 gr	3,2 gr 4,5%
D_2	13o "	ca 52 "	3,7 " 7,o%
D_3	11o "	ca 44 "	8,5 " 2o,o%

Die im Vergleich zu den beiden späteren Aufarbeitungen niedere Ausbeute von D_1 ist vor allem darin begründet, daß hier frische Schalen als Ausgangsmaterial dienten, während bei D_2 und D_3 das pektinreichere Albedo verwendet wurde. Außerdem wurde bei D_1 und D_2 die U-Rohr-Apparatur benutzt, die an Wirksamkeit dem Pauli'schen Elektrodialysator nicht gleich kommt. Die Pauli'sche Apparatur gestattet, wie schon oben bemerkt, einen gleichmäßigeren und schnelleren Stromtransport durch das gesamte Ausgangsmaterial auf Grund ihrer bedeutend vergrößerten Elektroden und Membranflächen, und aus diesem Grunde beträgt die Ausbeute der Aufarbeitung D_3 ein Vielfaches der Ausbeuten der beiden anderen Aufarbeitungen.

II. Beschreibung und analytische Daten.

Außer den selbst hergestellten Substanzen wurde noch ein technisches Produkt in die Reihe der Untersuchungen aufgenommen. Diese "technische Pektinsäure für wissenschaftliche Zwecke" ist ein amerikanisches Erzeugnis, dessen Herstellung Fabrikgeheimnis blieb. Die Substanz ist ein feines, gelbliches Pulver, das wie die Präparate eigener Darstellung in Wasser gelbliche, viskose Lösungen ergibt und auf Zusatz von Alkohol oder Aceton als farblose Gallerte ausfällt.

Im Tabelle 2 sei eine Aufzählung der insgesamt vorliegenden Pektinpräparate und ihre abgekürzten Bezeichnungen für die Zusammenstellung der analytischen Ergebnisse gegeben.

Tabelle 2

Zusammenstellung der vorliegenden Präparate.

E_1.	**Erste Darstellung nach Ehrlich:**		
	Ca-Mg-Salz der 55°-Auszüge	$E_1\ S_{55°}$	0,5 gr
	Ca-Mg-Salz der 100°-Auszüge	$E_1\ S_{1-6}$	2,1 "
	Pektinsäure der 100°-Auszüge	$E_1\ P_{1-6}$	0.6 "
E_2.	**Zweite Darstellung nach Ehrlich:**		
	Ca-Mg-Salz der 55°-Auszüge	$E_2\ S_{55°}$	1,1 gr
	Ca-Mg-Salz der 100°-Auszüge	$E_2\ S_{A,C,E}$	0,9 "
	Pektinsäure der 100°-Auszüge	$E_2\ P_{A,C,E}$	0,3 "
	(elektrodial)	$E_2\ P_{\alpha A,C,E}$	0,1 "
D_1.	**Erste elektrodial. Darstellung:**		
	Wässr.Lösung umgefällter Pektinsre	D_{1a}	0,7 gr
	Trockenpräparate von Pektinsäure	D_{1A-C}	2,5 "
D_2.	**Zweite elektrodial. Darstellung:**		
	1.Frakt: Wässr.Lösung umgef.Pektinsre	D_{2a}	1,0 gr
	Trockenpräp. von Pektinsäure	D_{2A}	0,3 "
	2.Frakt: Trockenpräp. von Pektinsäure	D_{2B}	1,7 "
	3.Frakt: Trockenpräp. von Pektinsäure	D_{2C}	0,4 "
	4.Frakt: Trockenpräp. von Pektinsäure	D_{2D}	0,3 "
D_3.	**Dritte elektrodial. Darstellung:**		
	1.Frakt: 0,7% wässr.Pektinsäurelösung	D_{3a}	7,4 gr
	2.Frakt: 0,1% wässr.Pektinsäurelösung	D_{3b}	0,4 "
	3.Frakt: 0,2% wässr.Pektinsäurelösung	D_{3c}	0,7 "
T.S.	**Technische Pektinsäure.**		

1. Methoxylbestimmungen und Elementaranalyse.

An verschiedenen dieser Präparate wurden Untersuchungen vorgenommen, die zunächst die analytische Zusammensetzung klarstellen sollten.

Zu diesem Zweck wurde als erstes der Wassergehalt der hauptsächlich interessierenden Substanzen durch Trocknen der luftfeuchten Präparate im Hochvakuum bei ½ mm Druck bestimmt. Die C-H-Bestimmungen wurden durch Elementaranalyse nach der Halbmikromethode erhalten, und der Methoxylgehalt wurde nach der von NEUMANN und VIEBÖCK für Mikrountersuchungen umgeänderten Zeisel'schen Methode [35] festgestellt.

Die einzelnen Resultate, die durch wiederholte Bestimmungen sichergestellt sind, werden in den Tabellen 3-6 wiedergegeben.

Tabelle 3

Wassergehaltbestimmungen.

Substanz	Einwage gr	Trocknungs-dauer	Auswage gr	% H_2O	% H_2O Mittelwert
$E_2\ S_A$	0,1127	7 Tage	0,0966	14,25	14,13
	0,0838	8 "	0,0721	14,00	
$E_2\ P_{\alpha A}$	0,0647	5 "	0,0572	11.58	11,44
	0,0303	5 "	0,0278	11,30	
D_{1B}	0,04876	6 "	0,04248	12,88	12,96
	0,25530	9 "	0,22200	13,04	
D_{2C}	0,00277	5 "	0,00241	12,98	13,10
	0,00469	5 "	0,00407	13,24	
D_{3aFilm}	0,05057	5 "	0,04947	2,18	2,25
	0,02021	5 "	0,01972	2,30	
T.S.	0,05778	30 "	0,04982	13,75	13,75
	0,08618	30 "	0,07430	13,76	

Tabelle 4.

Methoxylbestimmungen.

Die Einwagen geben gr luftfeuchte Substanz an, die Prozentangaben beziehen sich auf Trockensubstanz.

Substanz	Einwage gr	verbr. ccm n/3o $Na_2S_2O_3$	% CH_3O
D_{2D}	o,3235	15,46o	8,2
D_{3aFilm}	o,o14oo	4,218	5,2
T.S.	o,o222o o,o2778	1o,518 12,824	8,2 8,o

Tabelle 5 — C-H-Bestimmungen

Die Einwagen geben gr luftfeuchte Substanz an, die Prozentangaben beziehen sich auf Trockensubstanz.

Einwage gr	Asche gr	gef. CO_2 gr	gef. H_2O gr	% C	% H	% O	% Asche
a) Substanz E_2P_A, 11,4 % H_2O							
0,00519	0,00065	0,00719	0,00220	42,07	5,28	38,38	14,27
0,00430	0,00058	0,00598	0,00183	42,25	5,29	37,46	15,00
b) Substanz D_{1B}, 13 % H_2O							
0,05153	0,00265	0,06731	0,02761	40,95	5,22	47,91	5,91
0,02745	0,00164	0,03514	0,01484	40,48	5,28	47,37	6,87
0,03694	0,00232	0,04816	0,01992	40,87	5,26	46,77	7,10
0,02961	0,00166	0,03813	0,01565	40,37	5,13	48,06	6,44
c) Substanz D_{2C}, 13,1 % H_2O							
0,02082	0,00093	0,02762	0,01164	41,60	5,51	47,75	5,14
0,02107	0,00094	0,02896	0,01142	42,00	5,22	47,73	5,05
d) Substanz D_{2D}, 10,1 % H_2O							
0,01853	0,00082	0,02546	0,00992	41,26	5,34	48,53	4,87
0,01379	0,00064	0,01826	0,00752	41,15	5,57	48,09	5,19
0,02206	0,00097	0,03028	0,01220	41,30	5,57	48,29	4,84
e) Substanz D_{3a} Film, 2,3 % H_2O							
0,03024	0,00074	0,04095	0,01789	37,81	6,52	53,16	2,51
0,02904	0,00070	0,03698	0,01669	35,56	6,32	55,65	2,47
0,02009	0,00049	0,02724	0,01187	37,85	6,51	53,14	2,50
0,02373	0,00056	0,03224	0,01401	37,92	6,50	53,16	2,42
0,01710	0,00039	0,02320	0,01002	37,87	6,33	53,47	2,33
f) Substanz T.S., 13,7 % H_2O							
0,03145	0,00010	0,04230	0,01718	42,41	5,31	51,91	0,37
0,01952	0,00010	0,02623	0,01718	42,98	5,22	51,81	0,59
0,02225	0,00008	0,02977	0,01211	42,18	5,30	51,11	0,41

Unter Anwendung der Mittelwerte der einzelnen Bestimmungen ergibt sich folgende Zusammenstellung:

Tabelle 6

Zusammenstellung der analytischen Daten.

Substanz	% C	% H	% O	% Asche	% CH_3O	% H_2O
E_2P_A	42,2	5,3	38,o	14,5	-	11,4
D_{1B}	4o,7	5,2	47,5	6,6	-	13,o
D_{2C}	41,8	5,4	47,7	5,1	-	13,1
D_{2D}	41,2	5,5	48,3	5,o	8,2	1o,1
D_{3a} Film	37,9	5,4	54,4	2,4	5,2	2,3
T.S.	42,4	5,4	51,7	o,5	8,o	13,7

Auffällig ist zunächst das Abweichen der für einen Film der Aufarbeitung D_3 gefundenen Werte von denen der übrigen Produkte. Worin dieser Unterschied begründet ist, läßt sich schwer sagen. Wahrscheinlich spielen hier Verschiedenheiten des Ausgangsmaterials eine Rolle; möglich ist ferner, daß die Substanz der dritten Aufarbeitung , die vor der Bestimmung ihrer analytischen Daten während 8 Monaten in Lösung aufbewahrt worden waren, schon einen teilweisen Abbau und Demethoxylierung erfahren hatten. Bei den später zu besprechenden Viskositätsuntersuchungen zeigte sich an den Lösungen der Aufarbeitung D_3 ebenfalls ein Unterschied von den anderen Substanzen.

Vergleicht man die experimentellen Daten mit den theoretischen Werten entsprechender Polygalakturonsäuren, so stellt sich heraus, daß weder reine Polygalakturonsäure noch vollkommen veresterte Säure vorliegen kann.

Tabelle 7

Zusammensetzung verschiedener Polygalakturonsäuren.

Substanz	%C	%H	%O	$\%CH_3O$
Polygalakturonsäure	4o,9	4,6	54,5	o,o
5o% methox.Polygalakturonsäure	42,5	5,o	52,5	8,5
loo% methox.Polygalakturonsäure	44,2	5,3	5o,5	16,3

Die Resultate sprechen vielmehr dafür, daß die untersuchten Substanzen am ehesten einer zur Hälfte methoxylierten Säure entsprechen, und die Abweichungen vom theoretischen Wert sind damit zu erklären, daß es wohl praktisch unmöglich ist, aus einem hochmolekularen Naturstoff ein einheitliches, wohldefiniertes Produkt zu erhalten.

Bei diesen Rückschlüssen spielt der unbestimmte Pentosengehalt eine bedeutende Rolle. Ein Zuckerzusatz der EHRLICH'schen Angaben von 2o % bis zu einem Gehalt von 5o % verschiebt die prozentuale Zusammensetzung eines solchen Gemisches nur innerhalb kleiner Bereiche, wie Tabelle 8 zeigt.

Tabelle 8.

Zusammensetzung zweier Gemische von Araban und Polygalakturonsäure.

4 : 1 Substanz-Araban-Gemisch 1 : 1

%C	%H	%O	$\%CH_3O$	Substanz	%C	%H	%O	$\%CH_3O$
41,6	4,8	53,6	o,o	Polygalakturonsäure	42,9	5,1	52,o	o,o
43,o	5,1	51,9	7,2	5o% methox. Polysäure	43,8	5,4	5o,8	4,9
44,4	5,4	5o,2	13,9	loo% methox. Polysäure	44,8	5,5	49,7	9,6

Wegen dieser geringen Unterschiede läßt sich der Zuckergehalt der Pektinstoffe nicht festlegen. Ein Vergleich der Werte von technischer Pektinsäure, reiner zu 5o % veresterter Polygalakturonsäure und der Gemische von Araban mit zu 5o % methoxylierter Säure läßt jedoch folgern, daß der eventuelle Arabangehalt unterhalb 2o % liegen muß.

2. Umfällungs- und Reinigungsversuche.

Da die Reinigung und Isolierung der selbst hergestellten Substanzen immer wieder auf Schwierigkeiten stoßen ließ, wurden an der technischen Säure einige Versuche gemacht, die eine Verbesserung der Methoden zur Isolierung von Pektinsubstanzen in fester Form erzielen sollten.

Die vorliegenden getrockneten Präparate waren wie die Lösungen gelblich gefärbt und hatten einen bedeutenden Aschegehalt. Die Herstellung fester Produkte geschah unter Vermeidung von Temperaturerhöhung durch Fällung mit Alkohol und Abdunsten des Fällungsmittels im Vakuumexsikkator. Bei diesem Trockenvorgang aber schrumpften die farblosen , voluminösen Gallerten zu verfärbten , harten Bröckchen zusammen , oder es entstanden gelbliche Filme, welche sich sehr schlecht vom Glase ablösen ließen.

Es wurden darum Methoden gesucht, die einerseits ein besseres Ablösen der Filme vom Glase gestatten sollten, andererseits wurde versucht, die Pektinsäure nicht in Filmform, sondern als leichter zu handhabende Fasern darzustellen. Schließlich sollte versucht werden, den Aschegehalt der technischen Säure noch unter o,5 % zu erniedrigen.

Fällungsversuche mit Aceton an technischer Pektinsäure ergaben Gallerten, die nach der Trocknung Filme mit viel geringerer Affinität zum Glase bildeten als die mit Alkohol erhaltenen. Wurden ferner die durch Fällung mit Aceton erhaltenen Gallerten durch Einbringen in reinstes Benzol von überschüssigem Fällungsmittel befreit und dann an der Luft getrocknet, so fiel die Pektinsäure wie erwünscht in Form reinweißer Fa-

sern an. Beim Eintragen der Gallerten in Benzol zeigte sich dabei der auf verschieden starker Lichtbeugung beruhende optische Effekt, daß die an sich farblosen Gallerten in dünner Schicht unsichtbar oder nur hellblau umrandet waren, in dickerer Schicht aber braun gefärbt erschienen. Enthielt die Gallerte außer Aceton noch Wasser, so wurde das Benzol vorübergehend stark milchig trübe, und aus der Gallerte entstand ein käsiger weißer Niederschlag, der beim Trocknen harte weiße Bröckchen ergab. Diese unerwünschten Erscheinungen ließen sich durch wiederholtes Suspensieren der Gallerten in Aceton umgehen.

Unter Anwendung dieser Isolierungstechnik wurde der Versuch einer weiteren Reinigung der technischen Säure unternommen. Als Reinigungsverfahren wurden die Methoden von BONNER [36] und GORTNER benutzt, von denen die erstere die Verunreinigungen durch Säurebehandlung, die letztere durch Elektrodialyse entfernen soll.

Bei dem Versuch der elektrodialytischen Reinigung wurden 1oo ccm einer 1 % Lösung verwandt, von denen die Hälfte 12 Stunden lang, die andere Hälfte insgesamt 41 Stunden lang bei 4o Volt elektrodialysiert wurde. Beide Fraktionen wurden mit Aceton gefällt, die erste dann durch Eindunsten im Vakuumexsikkator als farbloser Film, die zweite Fraktion durch Eintragen in reinstes Benzol und Trocknen an der Luft als weißes, faseriges Produkt erhalten. Bei fast quantitativer Ausbeute von 94 % war jedoch bei beiden Fraktionen keine Abnahme des Aschegehaltes eingetreten , die Verbrennungen ergaben auch hier einen Wert von o,5 %.

Noch geringeren Erfolg hatte die Behandlung des Produktes mit verdünnter Salzsäure. Nach sechsmaligem Lösen und Digerieren in 1% HCl und Fällen mit dem doppelten Volumen Aceton wurde die Gallerte noch zur Entfernung der Chlorionen fünfmal aus wässriger Lösung umgefällt. Die erhaltene Gallerte wurde schließlich mehrmals in Aceton eingetragen und nach Suspendieren in reinstem Benzol an der Luft getrocknet. Die Ausbeute des weißen , faserigen Produktes betrug 65,5 %, doch statt einer weiteren Reinigung war trotz Anwendung reinster Chemikalien und vorsichtigen Arbeitens eine Erhöhung des Aschegehaltes von o,5% auf 1,6% eingetreten.

Diese Versuche beweisen erneut die Schwierigkeit der Reindarstellung eines Pektinproduktes unter schonenden Bedingungen. Das technische Produkt scheint ohne tieferen Eingriff in das Molekül nicht weiter zu reinigen sein.

3. Löslichkeitsverhältnisse und Filmeigenschaften.

Wie schon in dem Abschnitt über den Bau hochmolekularer Naturstoffe erwähnt wurde, ist kennzeichnend für die Hochmolekularen ihre geringe Lösungsgeschwindigkeit und ihre Neigung zur Filmbildung. Das Auftreten, bezw. die Abwesenheit dieser äußerlichen Charakteristika ließ auch bei den vorliegenden Produkten erste Rückschlüsse auf den Bau und die Größe des Moleküls ziehen.

Die Lösungsgeschwindigkeit der Polymeren nimmt innerhalb einer polymerhomologen Reihe mit steigendem Molekulargewicht ab, doch ist sie nicht so sehr von der Länge der Moleküle abhängig wie von ihrem Bau. Moleküle gleichen Gewichtes mit geringen Unterschieden im Bau können sehr beträchtliche Unterschiede in der Lösungsgeschwindigkeit aufweisen, und besonders langsam lösen sich im allgemeinen Verbindungen mit regelmäßig fadenförmigen Molekülen ohne Seitenketten.

Um bei den vorliegenden Substanzen eine vergleichsmäßige Beurteilung der Lösungsgeschwindigkeiten zu ermöglichen, wurden Proben der verschiedenen Produkte unter annähernd gleichen Bedingungen gelöst. Dabei mußte darauf geachtet werden, daß die zu lösenden Substanzen als Pulver oder Filmschnitzel vorlagen, da größere Substanzklumpen dem Lösungsmittel nicht gleichmäßig zugänglich sind. Ein mit der eingewogenen Substanz und etwa 6 ccm Wasser beschicktes 10 ccm Meßkölbchen wurde am Rührstab in horizontaler Lage gerollt, bis eine klare Lösung entstanden war, die dann auf 10 ccm aufgefüllt wurde. Aus der Substanzmenge, die sich in diesem Volumen löste, und der dazu benötigten Zeit ließ sich ein roher Anhaltspunkt über den Abbaugrad der Moleküle erhalten, unter der Annahme, daß keine Solvatation stattfand.

Es zeigte sich, daß die nach EHRLICH dargestellten Produkte am leichtesten löslich waren, da schon nach wenigen Minuten Schüttelns klare, 2 % Lösungen erhältlich waren. Auch bei den elektrodialytisch erhaltenen Substanzen genügte schon halbstündiges Rollen zur Herstellung klarer, gelblicher Lösungen von mäßiger Viskosität. Im Gegensatz zu dieser guten Löslichkeit der selbst hergestellten Präparate löste sich die technische Säure erst nach stundenlangem Rollen zu weit stärker viskosen Lösungen. So konnte z.B. eine 1 % Lösung technischer Säure erst nach 7stündigem Rollen erhalten werden.

Unter der Annahme gleichen Baues der einzelnen Pektinprodukte lassen diese Ergebnisse darauf schließen, daß in dem technischen Produkte ein weit größeres Molekül vorliegen muß als in den getrockneten Substanzen eigener Herstellung. Diese Folgerung läßt sich durch die später angeführten Viskositätsmessungen bestätigen.

Ebenso wie die Lösungsgeschwindigkeit ist auch die Neigung zur Filmbildung eine Funktion der Molekülgröße.

Wie schon HENGLEIN[37)] bei der Besprechung seiner Nitropektinfilme feststellt, ist die Reißfestigkeit der Filme weitgehend abhängig vom Abbaugrad der Moleküle, da sich dabei Eingriffe in das Molekül am ehesten zeigen. Auch die hier an Pektinfilmen gemachten Beobachtungen stimmen überein mit den HENGLEIN'schen Erfahrungen und den weiter unten mitgeteilten Viskositätserfahrungen.

Die Filme wurden in folgender Weise hergestellt: Einige Kubikzentimeter der Lösung wurden in eine kleine Kristallisierschale gegossen und das Lösungsmittel im Vakuumexsikkator abgedunstet. Unabhängig vom Ausgangsmaterial war allen so erhaltenen Filmen gemeinsam, daß sie eine äußerst große Affinität zum Glase hatten. Dickere Filme konnten noch mit der Pinzette vom Glase abgezogen werden, während dünne Filme mechanisch nicht entfernt werden konnten. Es wurde darum versucht, einen anderen Filmträger zu finden, der das glatte Ablösen gleichmäßig feiner Filme gestatten

sollte. Von der Verwendung von Quecksilber für diesen Zweck mußte abgesehen werden, da eine Bindung an die freien Carboxylgruppen zu befürchten gewesen wäre. Versuche zur Herstellung von Polyacrylsäurefilmen auf Quecksilber hatten nämlich gezeigt, daß diese Polysäure mit dem Quecksilber reagiert. Zur Herstellung von Pektinsäurefilmen wurde hier darum Paraffin gewählt, und die unerwünschte Adhäsion konnte damit auch vermieden werden. Es zeigte sich aber, daß auch so keine gleichmäßigen Filme erhalten wurden, und es blieb nur übrig, die Filme weiterhin auf Glas herzustellen. Als gutes Mittel der vorsichtigen und quantitativen Filmablösung erwies sich die Überschichtung der fertigen Filme mit Aceton. Das Aceton drang bei tagelangem Stehen zwischen Film und Glasboden ein und gestattete so das Abziehen der Filme ohne weitere Schwierigkeiten. Die derart gewonnenen Filme brauchten nur noch an der Luft getrocknet zu werden.

Wie die in Fasern, Bröckchen und Klumpen angefallenen Präparate zeigten auch die Filme verschieden hergestellter Produkte von der Molekülgröße abhängige Eigenschaften. So waren die Filme EHRLICHscher Pektinsäure spröde und hart, die durch Eintrocknen elektrodialytischer Pektinsäure erhaltenen Filme aber waren weich und elastisch und von ausgesprochener Klebrigkeit. Auch die aus technischer Säure dargestellten Filme hatten eine gewisse Zähigkeit und Klebrigkeit, wenn auch in geringerem Maße.

Sollte folglich die technische Herstellung von Pektinfilmen interessieren, so könnte durch geeignete Vorbehandlung jeder Grad von Zähigkeit erzielt werden; um aber Endgültiges über die Bildung und Eigenschaften der Pektinfilme aussagen zu können, wären weitgehende diesbezügliche Untersuchungen zu machen, die den Rahmen dieser Arbeit überspannen würden.

4. Äquivalentgewichtsbestimmungen.

Für die Beurteilung des Baues und des Reinheitsgrades der Pektinsäure schien des weiteren die Kenntnis der Zahl freier Carboxylgruppen von Bedeutung, und

es wurden darum Versuche zur Bestimmung des Äquivalentgewichtes gemacht.

Die Äquivalentgewichtsbestimmungen wurden titrimetrisch ausgeführt. Diese Methode war erstmalig von SLOEP [38] auf die Pektinstoffe angewandt worden und wurde von BONNER [39] in neueren Arbeiten zweckmäßig umgeändert.

Die Titration der polybasischen Pektinsäure wie eine einbasische Säure ist statthaft, denn nach Untersuchungen von KERN [40] erweisen sich die COOH-Gruppen einer polybasischen Säure im Dissoziationsgrad als unabhängig vom Polymerisationsgrad.

Als Ausgangsmaterial diente BONNER ein technisches Pektin, das er mit konzentrierter Säure und Lauge behandelte, und er erhielt so reine Pektinsäure, Natriumpektat und eine "Pektinige Säure", die ein Zwischenprodukt zwischen Pektin und Pektinsäure HENGLEIN-scher Nomenklatur darstellt, und die wohl identisch ist mit dem EHRLICH'schen Ca-Mg-Salz.

Bei den Ergebnissen der BONNER'schen Untersuchungen ist auffällig, daß nur die durch Rücktitration erhaltenen Werte reproduzierbar sind. Die durch direkte Titration erhaltenen Äquivalentgewichte waren stets größer als die durch Rücktitration erhaltenen, und diese Diskrepanz erwies sich außerdem als abhängig von der Trockenzeit der untersuchten Präparate. BONNER erklärt dies durch Anhydridbildung während des Trocknens, und die hier gemachten Bestimmungen lassen diese Ansicht bestätigen.

In dieser Arbeit wurde der Unterschied zwischen getrockneten und ungetrockneten Substanzen durch Äquivalentgewichtsbestimmungen nicht näher untersucht; doch wurden ausgedehntere Bestimmungen an dem technischen Produkt gemacht, da dieses als saubere und hochmolekulare Substanz am besten für Vergleichsbestimmungen geeignet schien.

Die verschiedenen Titrationen wurden wie folgt angelegt: die eingewogene Substanzmenge wurde je nach den Versuchszwecken in Wasser oder n/5o NaOH gelöst. Für jede Bestimmung dienten 1 - 2 ccm Lösung, und als Titrierflüssigkeiten wurden n/5o NaOH und n/5o HCl verwendet. Unter Anwendung von Mikrobüretten konnte

trotz der angewandten kleinen Substanzmengen mit einer Genauigkeit von ± 2 % gearbeitet werden. Bei den Titrationen in wässriger Lösung wurden jeweils verschiedene Proben gleichzeitig mit Lauge bis zum Äquivalenzpunkt titriert und ungefähr 1 ccm Lauge im Überschuß zugegeben. Nach verschieden langer Einwirkungsdauer der Natronlauge wurde die überschüssige Lauge zurücktitriert mit n/5o Salzsäure. Bei den Titrationen in alkalischer Lösung wurde die Substanz direkt in n/5o NaOH gelöst und nach verschiedenen Zeiten zurücktitriert. Die Resultate der Äquivalentgewichtsbestimmungen sind im folgenden an Hand von Tabellen und Abbildungen zusammengestellt.

Tabelle 9

Äquivalentgewichtsbestimmungen an technischer Pektinsäure durch Titration und Rücktitration aus wässriger Lösung.

Konzentration der Pektinsäure : o,437 %
Für jede Bestimmung wurden 3 ccm Lösung verwandt.

	Titration		Einwirkung überschüss. n/5o NaOH		Rücktitration	
	verbr. ccm n/5o NaOH	Aequ. gew.	ccm	Min.	verbr. ccm n/5o HCl	Aequ. gew.
1.	o,834	788,2	1,o71	15	o,762	575,2
2.	o,872	753,8	1,o85	3o	o,72o	524,1
3.	o,867	758,8	1,1o1	6o	o,583	474,5
4.	o,861	763,3	1,117	12o	o,477	437,7
5.	o,858	766,4	1,1o1	9oo	o,466	44o,3
Mittel: 766,o ± 3 %						

Tabelle 1o.

Äquivalentgewichtsbestimmungen an technischer Säure durch Titration und Rücktitration aus wässriger Lösung.

Konzentration der Pektinsäurelösung: 1,o81 %.
Für jede Bestimmung wurde 1 ccm Lösung verwandt.

	Titration		Einwirkung überschüss. n/5o NaOH		Rücktitration	
	verbr. ccm n/5o NaOH	Aequ. gew.	ccm	Std.	verbr. ccm n/5o HCl	Aequ. gew.
1.	o,685	789,2	1,o82	¼	o,787	551,6
2.	o,7o7	764,7	1,o6o	½	o,796	557,o
3.	o,7o7	764,7	1,11o	1	o,72o	492,8
4.	o,717	752,9	1,o6o	2½	o,468	413,o
5.	o,7o1	771,2	o,728	6½	o,263	463,6
6.	o,711	76o,4	1,o82	19	o,354	375,8
7.	o,7o7	763,1	1,631	48	o,o98	241,4
8.	o,715	755,2	2,216	88	o,376	211,6
Mittel:		765,2				

Tabelle 11.

Äquivalentgewichtsbestimmungen an technischer Säure durch Rücktitration aus alkalischer Lösung.

Konzentration des Gesamtalkalis : o,o44 %
Konzentration der Pektinsäurelösung : o,174 %
Für jede Bestimmung wurden 2 ccm Lösung verwandt.

	Einwirkungsdauer von o,o44 % NaOH	Verbrauch an ccm n/5o HCl	Äquivalent-gewicht
1.	19 Stunden	o,1o4	177,8
2.	26 "	o,o98	176,9
3.	42 "	o,o39	166,9
4.	5o "	o,o33	166,o
5.	73 "	-	16o,4

Tabelle 12.

Äquivalentgewichtsbestimmungen an technischer Säure durch Rücktitration aus alkalischer Lösung.

Konzentration des Gesamtalkalis : o,o87 %
Konzentration der Pektinsäurelösung : o,219 %
Für jede Bestimmung wurden 2 ccm Lösung verwandt.

	Einwirkungsdauer von o,o87 % NaOH	Verbrauch an ccm n/5o HCl	Äquivalent-gewicht
1.	5 Stunden	o,966	181,3
2.	22 "	o,956	18o,3
3.	48 "	o,946	178,8
4.	96 "	o,9o3	172,9
5.	145 "	o,862	167,4
6.	196 "	o,773	156,7
7.	223 "	o,773	156,7

In den Abbildungen 1 -4 sind die Ergebnisse der titrimetrischen Aequivalentgewichtsbestimmungen graphisch ausgewertet.

Aus den Kurven ist ersichtlich, daß die Abnahme des Aequivalentgewichtes in der ersten Einwirkungszeit am größten ist, und dann allmählich zu einem fast konstanten Wert führt.

Äquivalentgewichtsbestimmungen an technischer Pektinsäure.

Abbildung 1.

Zeitliche Abnahme des durch Rücktitration ermittelten Äquivalentgewichtes einer 0,437 % wässrigen Lösung technischer Säure. (vgl. Tabelle 9)

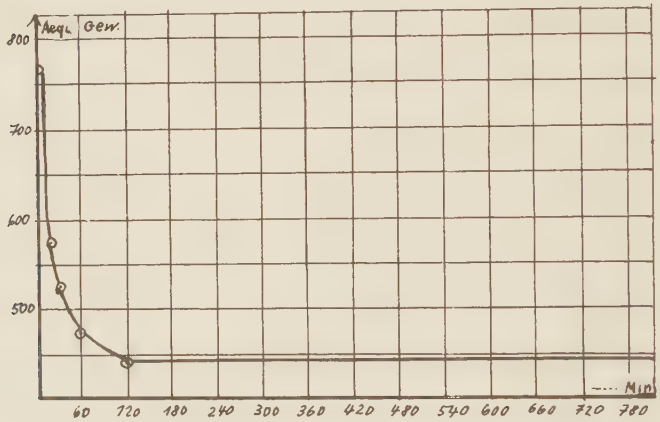
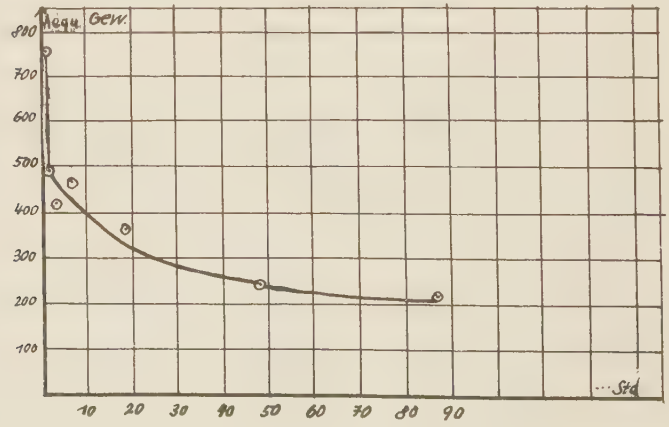


Abbildung 2.

Zeitliche Abnahme des durch Rücktitration ermittelten Äquivalentgewichtes einer 1,081 % Lösung technischer Pektinsäure.



Äquivalentgewichtsbestimmungen an techn.Pektinsäure.

Abbildung 3

Rücktitration alkal.Lösungen technischer Pektinsäure.
Konzentration des Gesamtalkalis: o,o44 %.
Pektinsäurekonzentration: o,174 % vergl.Tabelle 11.

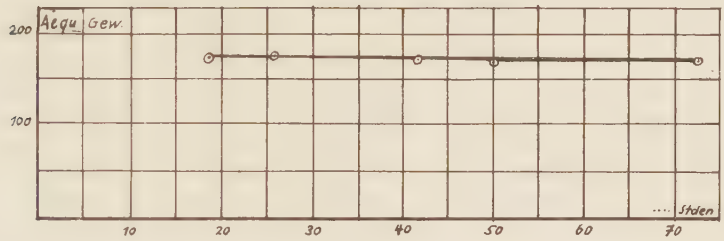
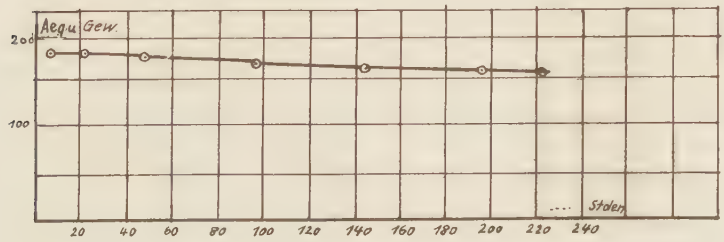


Abbildung 4

Rücktitration alkal. Lösungen technischer Pektinsäure.
Konzentration des Gesamtalkalis: o,o87 %
Pektinsäurekonzentration: o,219 % vgl.Tabelle 12



Die Messungen ergaben also bei direkter Titration der Pektinsäure ein durchschnittliches Äquivalentgewicht von 77o, ein Wert, der etwa doppelt so groß ist wie der BONNER'sche und der einer zu 3/4 veresterten Polygalakturonsäure entspricht. Das innerhalb einer halben Stunde durch Rücktitration erhaltene Äquivalentgewicht beträgt im Mittel 55o, das 2 ½fache des entsprechenden BONNER'schen Wertes. Dieses letztere Resultat entspricht dem theoretischen Wert einer zu 2/3 veresterten Polygalakturonsäure.

Jedoch sowohl das durch direkte Titration als auch das durch Rücktitration ermittelte Äquivalentgewicht stehen in Widerspruch zu den oben angegebenen Ergebnissen der Methoxylbestimmungen, die auf eine nur zur Hälfte veresterte Säure schließen lassen. Einer solchen Säure kommt das Äquivalentgewicht 366 zu.

Bei längerem Einwirken von 1/2oo normaler Natronlauge nimmt das Äquivalentgewicht stetig ab, erreicht nach etwa 2o Stunden den Wert 366 und beträgt nach 9o Stunden nur noch 2oo. Direktes Lösen der Substanz in n/5o Natronlauge beschleunigt die Abnahme des Äquivalentgewichtes auf ungefähr 18o, dann erfolgt nach etwa 14 Tagen eine langsame weitere Abnahme auf 16o. Auch die Viskosität dieser alkalischen Lösungen niederen Äquivalentgewichtes war annähernd konstant und zeigte erst nach 14 Tagen einen erneuten Abfall. Diese letzte Abnahme des Äquivalentgewichts unter den theoretischen Wert 176 einer unveresterten Polygalakturonsäure beruht jedoch höchstwahrscheinlich auf einer weiteren Veränderung des Moleküls.

Wenn die technische Säure einen beträchtlichen Anteil einer hochmolekularen Zuckerkomponente enthalten würde, so würde sich dies zweifellos in einer Erhöhung des Äquivalentgewichtes auswirken und eine Abnahme des Äquivalentgewichtes auf und sogar noch unter den theoretischen Wert einer zuckerfreien Substanz ausschließen. Als erstes Ergebnis zeigen daher die Äquivalentgewichtsbestimmungen , daß die technische Säure keine oder nur geringe Beimengungen eines Zukkers enthält.

Andererseits kann man aber weder den Wert 77o noch 55o, noch 366 als für die Substanz sehr charakte-

ristisch bezeichnen. Man muß vielmehr in Anschluß an die Auffassung von BONNER annehmen, daß der Trockenprozeß eine Anhydrisierung der freien Farboxylgruppen verursacht, die erst nach längerer Einwirkung von Natronlauge durch Hydrolyse rückgängig gemacht wird. Daher sind nicht alle unveresterten COOH-Gruppen ohne weiteres titrimetrisch erfaßbar. 1/2oo normale Natronlauge spaltet die Anhydridbindungen allmählich auf und verseift die Estergruppen. Die beiden Bindungsarten werden wohl von Anfang an gleichzeitig, aber mit verschiedener Geschwindigkeit,aufgespalten.

Mit Bestimmtheit läßt sich nur sagen, daß - abgesehen von einem geringen Abbau des Moleküls bei sehr langer Einwirkung n/5o normaler Lauge - als Endwert der Äquivalentgewichtsabnahme der theoretische Wert 176 von unveresterter Polygalakturonsäure erreicht wird.

C. Viskositätsmessungen.

I. Theoretisches.

Die im folgenden beschriebenen Viskositätsmessungen hatten den Sinn, einen Einblick in das Bauprinzip, die Größe und Form des Pektinsäuremoleküls zu geben.

Da in der Pektinsäure ein heteropolares Molekül vorliegt, konnten als grundlegende Beobachtungen die Erfahrungen benutzt werden, die STAUDINGER, TROMMSDORF und KERN [41] bei den Untersuchungen an Polyacrylsäure gesammelt hatten.

Ehe darum hier die Viskositätserscheinungen der Pektinsäure besprochen werden, soll ein kurzer Überblick über die Viskosität hochmolekularer Substanzen vom Fadenmolekültypus gegeben werden.

Das für kugelige Teilchen von EINSTEIN aufgestellte Gesetz

$$\eta_{sp} = \eta_0 \cdot (1+2{,}5P)$$

verliert bei fadenförmigen Molekülen seine Gültigkeit.

Bei Fadenmolekülen wächst die Viskosität der Lösungen stärker an als der EINSTEINschen Gleichung entspricht, da der Faktor, mit dem der Volumanteil des gelösten Stoffes zu multiplizieren ist, weit größer ist als 2,5.

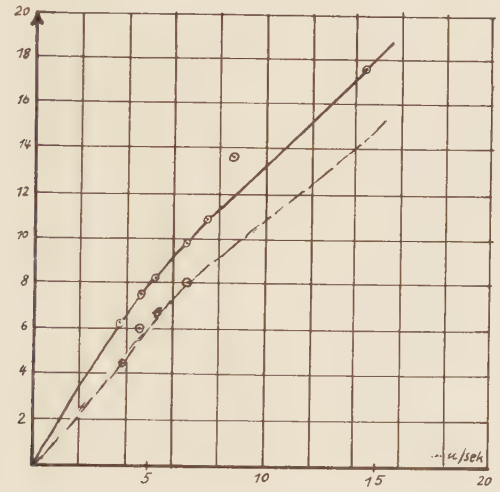
Eine genaue Diskussion der hydrodynamischen Beziehungen stabförmiger Teilchen wurde von R. BURGERS durchgeführt. Der Faktor, der an Stelle von 2,5 in die EINSTEINsche Gleichung einzusetzen ist, ist eine Funktion der Kettenlänge und besitzt bei Vorhandensein intensiver BROWN'scher Bewegung einen anderen Wert als bei sehr großen Teilchen mit verschwindend kleiner BROWN'scher Bewegung.

Eine Messung der Strömungsdoppelbrechung an einer 0,8 % Lösung technischer Pektinsäure mit und ohne Salzzusatz ließ darauf schließen, daß die Pektinsäuremoleküle wahrscheinlich intensive BROWNsche Bewegung haben, die die Orientierung der Teilchen hemmt. Die

Ergebnisse dieser Strömungsdoppelbrechungsmessung sind in Abbildung 5 wiedergegeben.

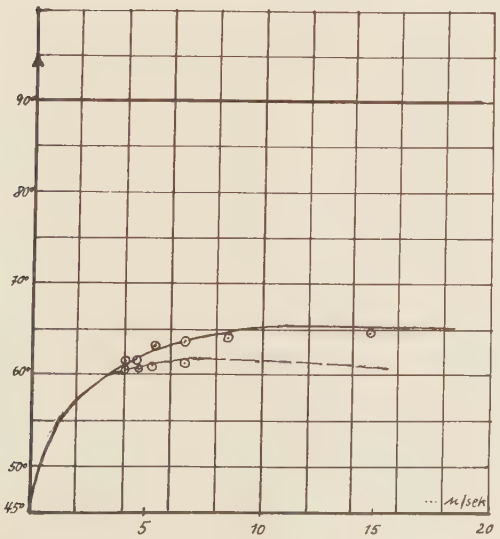
Strömungsdoppelbrechungsmessung an techn.Pektinsäure.

Abbildung 5.



ohne Salz
mit Salz

3,88 u/sek
G = 1410



Zur weiteren Untersuchung der Pektinsäuremoleküle und ihres Lösungszustandes wurden hauptsächlich die Viskositätsmessungen herangezogen.

Die von H.STAUDINGER [43] gefundene Viskositätsbeziehung

$$\eta_{sp}/c_{gm} = K_m \cdot M$$

besagt, daß bei Lösungen, in denen die Kolloidteilchen mit den Molekülen identisch sind und diese Fadenform besitzen, die Viskosität in einfacher Beziehung zur Molekülgröße, also vor allem zur Molekülläng steht, Die Beziehung ermöglicht also die Molekulargewichtsbestimmung von Fadenmolekülen.

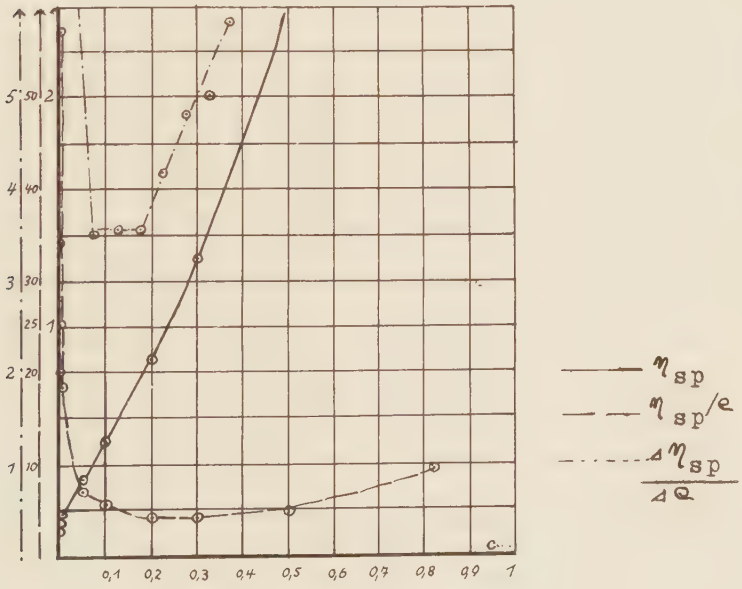
In den Sollösungen homöopolarer Molekülkolloide liegen relativ einfache Verhältnisse vor: die η_{sp}/c-Werte sind weitgehend unabhängig von Temperatur und Konzentration, da bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen stets ein- und derselbe Stoff in isolierten Fadenmolekülen vorliegt. Die STAUDINGER'sche Beziehung läßt sich darum vor allem auf diese Lösungen anwenden. Der Faktor K_m ist eine für alle Glieder einer polymerhomologen Reihe konstante Größe, die empirisch an niedermolekularen Stoffen gefunden und weiterhin aus der Konstitution angegeben werden kann. Somit kann das die Viskosität bestimmende Durchschnittsmolekulargewicht einfach ermittelt werden

Viel kompliziertere Verhältnisse aber als bei homöopolaren Stoffen liegen bei heteropolaren Verbindungen vor. Infolge ihrer ionogenen Gruppen üben diese Moleküle weit stärkere Fernwirkungskräfte aufeinander aus. Dann sind aber auch die Wechselwirkungen zwischen Teilchen und Lösungsmittel komplizierter als bei homöopolaren Fadenmolekülen.

Die an Polyacrylsäure gemachten Untersuchungen bei verschiedenen Konzentrationen, Temperaturen, Drukken und Zusätzen von Säure, Base und Neutralsalz zeitigten folgende, für die an Pektinsäure gemachten Experimente grundlegenden Resultate.

a) Der Einfluß der Temperatur auf die Viskosität beruht auf der Auswirkung verschiedener, sich überlagernder Effekte. Viskositätssteigernd wirkt zunächst das Anwachsen des elektrolytischen Dissoziationsgrades. Die jedoch gleichzeitig auftretende Solvatationsabnahme und Verringerung des Abstandes zwischen den Molekeln verringert andererseits die Viskosität. Schließlich zerfallen bei höherer Temperatur eventuelle Koordinationsverbindungen der Säure. Wie diese Faktoren einzeln die Viskosität beeinflussen, kann nicht beurteilt werden, doch zeigen die eukolloiden Polyacrylsäuren ein Überwiegen des viskositätssteigernden Einflusses.

b) Die Abhängigkeit der Viskosität von der Konzentration zeigt sich in Abbildung 6



Auswertung von η_{sp}, η_{sp}/c und $\Delta \eta_{sp}/\Delta c$ zur Konzentration.
Werte einer hochmolekularen Polyacrylsäure nach E. Trommsdorff.[44]

Bei allen drei graphischen Auswertungen fällt eine Dreiteilung der Kurven auf. Bei der Viskositäts-Konzentrations-Kurve ist zunächst ein starker Anstieg im verdünntesten Gebiet ersichtlich, es folgt dann ein Umbiegen zu einem etwas flacheren Verlauf und im konzentrierteren Gebiet wieder ein steiler Anstieg. Dementsprechend zeigen die η_{sp}/c-Werte mit wachsender Konzentration zunächst starkes Abfallen von auffallend hohen Werten, um dann nach Durchlaufen eines Minimums wieder anzusteigen. Die Auswertung der $\Delta\eta_{sp}/\Delta c$-Werte gegen die Konzentration zeigt am klarsten den Zuwachs der Viskosität bei gleichen Konzentrationsintervallen. Dem jähen Abfall von $\Delta\eta_{sp}/\Delta c$ im verdünntesten Bereich folgt ein kleines Gebiet konstanter Werte, in dem die Viskosität proportional der Konzentration anwächst, und bei weiterer Konzentrationserhöhung nimmt $\Delta\eta_{sp}/\Delta c$ wieder stark zu.

Die Kurven lassen sich folgendermaßen deuten: im verdünntesten Gebiet ist die Dissoziation , und folglich auch der elektroviskose Effekt am größten, und daher steigt dort die Viskosität mit der Konzentration besonders stark an. Bei hohen Konzentrationen macht sich erst die Abnahme der Ionisation bemerkbar, indem der Anstieg der Kurve geringer wird. Bei noch höheren Konzentrationen kommt man ins Gebiet der gegenseitigen Behinderung der Fadenmoleküle.

c) Der Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit auf die Viskosität.

Die Gültigkeit des Hagen Poiseuille'schen Gesetzes bei niedermolekularen und hemikolloiden Produkten beruht darauf, daß, wie aus Strömungsdoppelberechnungsmessungen von R.SIGNER[45)] hervorgeht, die Moleküle sich auch bei großem Geschwindigkeitsgefälle noch sehr wenig orientieren. Die langen Fadenmoleküle hochmolekularer Stoffe aber werden mit wachsender Geschwindigkeit stärker ausgerichtet und können endlich eine zur Strömungsrichtung parallele Lage einnehmen. Infolgedessen nimmt der Viskositätskoeffizient mit steigendem Geschwindigkeitsgefälle ab. Außer dieser, durch die Molekülläge bestimmten, makromolekularen Viskositäts-

erscheinung treten bei heteropolaren Substanzen noch andere Abweichungen vom Hagen-Poiseuille'schen Gesetz auf, die auf dem elektroviskosen Effekt der ionogenen Gruppen beruhen und die deshalb als "polyionische Viskositätserscheinungen" bezeichnet werden.

Als Modellsubstanz eines heteropolaren Stoffes zeigt die Polyacrylsäure in ganz verdünnten Lösungen besonders starke Abweichungen vom Hagen-Poiseuille-schen Gesetz, da der elektroviskose Effekt und das durch ihn veranlaßte Viskositätsinkrement durch die starke mechanische Beanspruchung bei höheren Gefällen zerstört werden. Es resultiert folglich auch hier eine Abnahme des Viskositätskoeffizienten. Während aber die makromolekularen Viskositätserscheinungen erst bei höheren Konzentrationen und langen Molekülen in Erscheinung treten, machen sich die polyionischen Viskositätserscheinungen infolge der gesteigerten Dissoziation in stark verdünnten Lösungen und schon bei wesentlich kürzerer Kettenlänge geltend.

d) Der Einfluß von Elektrolytzusatz auf die Viskosität.

Der Zusatz von Natronlauge oder Kochsalz bewirkt infolge Aufhebens des elektroviskosen Effektes durch die Elektrolytionen eine Erniedrigung der Viskosität. Im Überschuß von Elektrolytzusatz sind die η_{sp}/c-Werte im stark verdünnten Gebiet konstant und haben mit wachsender Konzentration steigende Tendenz. Gleichzeitig geht die Temperaturabhängigkeit zurück und die Abweichungen vom Hagen-Poiseuille'schen Gesetz verschwinden, soweit sie auf polyionischen Viskositätserscheinungen beruhen. Bei Überschuß von Elektrolyt verhält sich demnach die Polyacrylsäure wie ein homöopolares Molekülkolloid.

Aus diesem Grunde gestatteten die Lösungen von Polyacrylsäure bei Gegenwart von Elektrolyt ein analoges Erfassen der Molekülgröße wie bei homöopolaren Hochpolymeren. Es war ebenfalls möglich, die K_m-Konstante der Polyacrylsäure zu bestimmen und zwar wurde gefunden: $K_m = 2{,}9 \cdot 10^{-4}$.

Da die Pektinsäure eine heteropolare Substanz ist, kann man in ihren Lösungen eine Vielfalt von Molekülformen erwarten.

Die Dissoziation kann an verschiedenen Stellen eines Moleküls angreifen: die Moleküle können zu dreidimensionalen koordinativen Molekülverbindungen verknüpft sein, oder sich zu langen Fadenmizellen aggregieren; ferner ist das Auftreten einzelner Säureionen in den ausschließlich verwandten, sehr verdünnten Lösungen infolge von Dissoziation mit Sicherheit zu erwarten, und schließlich kann naturgemäß ein Gemisch verschiedener dieser Formen vorliegen.

Die Viskositätsuntersuchungen an verschiedenen Pektinsäurepräparaten wurden im gleichen Rahmen wie die STAUDINGER'schen Untersuchungen an Polyacrylsäure angelegt; und zwar wurde die Viskosität in Abhängigkeit von der Konzentration, der Zeit, der Temperatur, dem Druck und von Neutralsalzzusatz gemessen.

Zur Bearbeitung lagen vor:

1. das technische Pektinsäurepräparat,
2. getrocknete Produkte EHRLICH'scher Herstellung,
3. getrocknete und ungetrocknete Pektinsubstanzen elektrodialytischer Herstellung.

Dabei konnten nicht alle Produkte sämtlichen Einzelmessungen unterworfen werden, doch ergab die Summe der Untersuchungen ein aufschlußreiches Bild von den Molekülverhältnissen bei den verschiedenen Präparaten.

Im folgenden Kapitel sollen die Ergebnisse der Viskositätsuntersuchungen im einzelnen besprochen werden.

II. Experimentelles

1. Methodisches.

a) Die Lösungen.

Die Messungen wurden ausnahmslos in ganz verdünnten Lösungen gemacht, deren Konzentration in keinem Fall höher war als 2o gr pro Liter, meist aber kleiner war als 1o gr/L.

Die durch Lösen der Substanzen erhaltenen gelblichen Lösungen konnten nach ein- bis zweimaligem Filtrieren durch Glasfilter G3 ohne weiteres zu Messungen verwendet werden, und auch die sämtlich in Lösung vorliegenden Elektrodialysenprodukte konnten nach Abdunsten des zugesetzten Toluols und wiederholtem Filtrieren ohne weiteres viskosimetriert werden. Die Bestimmungen der Konzentrationsabhängigkeit wurden durch Herstellen einer Verdünnungsreihe angelegt, und die zu den Viskositätsbestimmungen gehörigen Konzentrationsbestimmungen durch Eindunsten einiger ccm im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure und nachfolgendes Trocknen im Hochvakuum erhalten.

b) Die Meßinstrumente.

Sämtliche Messungen wurden im Thermostaten bei $20^{\circ} \pm 0{,}02^{\circ}$ vorgenommen, und zwar wurden alle Messungen mit Ausnahme der Bestimmungen bei variablem Druck im Ostwald-Viskosimeter gemacht.

Das benutzte Ostwald-Viskosimeter hatte folgende Dimensionen:

Kapillar-Radius	0,243 mm
Kapillar-Länge	8,75 cm
Ausflußvolumen	1,60 ccm
Ausflußzeit für H_2O [46]	71,0 sek.
Hagenbach-Korrektur +) für H_2O [46]	0,8 %
Mittl. Strömungsgeschwindigkeit für H_2O [46]	11,82
Geschwindigkeitsgradient ++) für H_2O [47]	134,75

+) Die Hagenbach-Korrektur dient zum Eliminieren des Anteils des wirksamen Druckes, der dazu dient, der Flüssigkeit kinetische Energie zu erteilen. Vgl. Lit.

++) Der Geschwindigkeitsgradient berechnet sich nach der Kröpelin'schen Formel $G = \frac{981 \cdot r \cdot h \cdot s}{3 \cdot \eta \cdot L}$ Vgl. Lit.

Für die Messungen der Druckabhängigkeit wurde ein besonderes Viskosimeter mit langer und dünner Kapillare verwendet , bei dem sehr hohe Geschwindigkeitsgradienten ohne Eintritt der Turbulenz erreicht werden konnten.

Die Apparatkonstanten dieses Ubbelohde-Viskosimeters sind im folgenden zusammengestellt:

Kapillar-Radius	0,1665mm
Kapillar-Länge	38,97 cm
Ausflußvolumen	3,00 ccm
P · t[+]	2330,00
Mittl.Geschwindigkeit für H_2O bei 1 Atm.Überdruck	92,12
Krit. " " " "	426,80
Geschwindigkeitsgradient " "	18494,00
Reynold'sche Zahl[++] " "	301,60
Hagenbach-Korrektur " "	0,67 %

Bei der Vornahme der Messungen wurde das Ubbelohde-Viskosimeter mittels eines zweischenkeligen Drei-Wege-Hahn-Systems über eine Druckflasche mit der Druckluft verbunden . Durch die Drei-Wege-Hähne ließ sich der Überdruck beliebig variieren, und an einem in die Apparatur eingeschalteten Quecksilbermanometer ließen sich die herrschenden Drucke bequem ablesen. Die Messungen wurden auch hier im Thermostaten gemacht.

+) Niedermolekulare Flüssigkeiten gehorchen dem Hagen-Poiseuille'schen Gesetz und daher ist bei ihnen das Produkt P · t aus Druck und Ausflußzeit konstant.

++) Die Reynold'sche Zahl ist ein Kriterium für die Strömungsbedingungen in einer Kapillare und berechnet sich nach der Formel: $R = \frac{v \cdot 2r \cdot \varrho}{\eta}$

Bei turbulenter Strömung hat R den Wert 1400 - 2000. Vergl.Lit.

c) Der Meßfehler bei einer Viskositäts-Konzentrationsreihe.

Bei der Berechnung des Maximalfehlers einer Meßreihe von ca. 6-8 verschiedenen Konzentrationen sind der Einwagefehler, der Verdünnungsfehler und der Stoppfehler in Betracht zu ziehen.

Der bei der Einwage auftretende Fehler ist konstant und beträgt bei der angewandten Halbmikrowage etwa ± 0,2 %. Zu diesem, bei allen Konzentrationsangaben vorhandenen Fehler kommt der Verdünnungsfehler von ungefähr 0,3 %. Dieser Fehler kann sich bei wiederholtem Verdünnen aufheben, im Maximalfall aber addiert er sich, sodaß die Angaben der geringsten Konzentrationen mit einem Maximalfehler von ± 2 % behaftet sein können.

Der Stoppfehler beträgt ± 0,2 sec. pro Messung. Der auftretende Zeitfehler errechnet sich aus der Differenz der Durchflußzeit der Lösung und der des Lösungsmittels, wobei sich die beiden Stoppfehler addieren. So ist z.B. der Zeitfehler bei einer Differenz der Ausflußzeiten von Lösung und Lösungsmittel von 10 sec. gleich ± 4 %.

Der Fehler in den Angaben von η_{sp}/c addiert sich aus Konzentrations- und Zeitfehler und beträgt bei größten Verdünnungen ca ± 5 %.

d) Zusammenstellung der wichtigsten Bezeichnungen.

Es erscheint zweckmäßig, vor der Besprechung der einzelnen Versuchsergebnisse noch kurz die Bedeutung der einzelnen experimentell und rechnerisch ermittelten Daten zusammenzustellen.

1. η_{rel} und η_{sp}.

Die relative Viskosität drückt das Verhältnis des Produktes aus Auslaufzeit und Dichte der Lösung zu dem Produkt aus Auslaufzeit und Dichte des reinen Lösungsmittels aus. Bei sehr verdünnten Lösungen, bei denen die Dichten von Lösung und Lösungsmittel ungefähr

gleich sind, kann die Viskosität einfach aus den Auslaufzeiten berechnet werden nach der Formel:

$$\eta_{rel} = \frac{t_{Lg}}{t_{Lgsm}}$$

Hierbei bedeutet t_{Lg} Ausflußzeit der Lösung

t_{Lgsm} " des Lösungsmittels.

Für die Abschätzung der Eigenschaften der gelösten Partikel müssen jedoch die spezifischen, nicht die relativen Viskositäten betrachtet werden. Für die Berechnung der spezifischen Viskosität gilt die Gleichung:

$$\eta_{sp} = \eta_o - 1 = \frac{t_{Lg} - t_{Lgsm}}{t_{Lgsm}}$$

2. c.

Die Konzentration der Lösungen wird in allen Fällen in gr/L angegeben, nur bei den Abschätzungen des Molekulargewichts nach der STAUDINGERschen Formel wird sie in Grundmolaritäten umgerechnet. Als Grundmolekül dient für diese Berechnungen eine zu 1/2 methoxylierte Polygalakturonsäure vom Molekulargewicht 183,1.

3. η_{sp}/c.

Der Quotient aus spezifischer Viskosität und Konzentration verdünnter Lösungen ist bei homöopolaren Molekülkolloiden eine Konstante. Abnehmende Werte bei steigender Konzentration zeigen elektrische Ladung der Kolloidteilchen an, und die η_{sp}/c-Werte charakterisieren folglich den Zustand der gelösten Teilchen.

4. M.G.

Das Molekulargewicht ließe sich einfach aus der STAUDINGERschen Formel errechnen, wenn die zugehörige K_m-Konstante bekannt wäre. Da dies aber nicht der Fall ist, und bislang noch keine hemikolloiden Zuckersäuren in dieser Richtung untersucht wurden, bleibt im vorliegenden Falle nur übrig, zu den Berechnungen eine K_m-Konstante zu benutzen, die der dem Bau der Poly-

galakturonsäure am nächsten entsprechenden Substanz zukommt . Dies ist die von STAUDINGER ermittelte Konstante für Zellulose , die den Wert $10,7 \cdot 10^{-4}$ besitzt. Für die im folgenden angestellten Berechnungen wurde darum stets dieser Ausdruck eingesetzt, und wenn auch die Resultate nicht exakt sein können, da ja z.B. das Inkrement für die COOH-Gruppe gar nicht in Betracht gezogen wurde , so ist doch anzunehmen, daß die berechneten Molekulargewichte zumindest größenordnungsgemäß stimmen.

2. Beschreibung der Viskositätsmessungen.

a) Die Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur.

Die ersten Aufschlüsse über den Lösungszustand der Pektinsäure waren durch Bestimmungen der Temperaturabhängigkeit zu erwarten . Während sich nämlich Aggregate als sehr temperaturempfindlich erweisen, sollten einzelne Fadenmoleküle relativ beständig sein und im Gegensatz zu jenen sogar einen positiven Temperaturfaktor besitzen.

Aus diesem Grunde wurde die Einwirkung verschiedener Temperaturen auf Lösungen elektrodialysierter und technischer Pektinsäure untersucht.

Die Bestimmungen wurden jeweils so gemacht, daß die Lösungen während bestimmter Zeit im Eisschrank oder im Wasserbad auf die gewünschte Temperatur gebracht und nachher bei 20° gemessen wurden.

Zur Illustration der Ergebnisse an elektrodialysierter Pektinsäure dienen die Abbildungen 6 und 7.

Wie die später ausführlich zu besprechenden Viskositätsmessungen der über längere Zeit bei Raumtemperatur aufbewahrten Lösungen ergaben, ist die Viskosität bei 20° nahezu konstant.

Abbildungen 6 und 7 lassen nun erkennen, daß das Stehen der Lösungen bei 0° zu einem starken Viskositätsanstieg führt . Erwärmen der Lösungen auf 50° be-

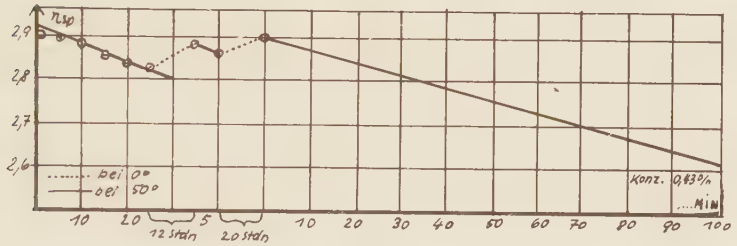
wirkt eine allmähliche gleichmäßige Abnahme der Viskosität . Diese Abnahme kann durch Aufbewahren bei 0° wieder rückgängig gemacht werden . Dagegen ruft schon kurzes Erhitzen der Lösungen auf 100° einen jähen Viskositätsabfall hervor, und tatsächlich sinkt die Viskosität einer frischen Lösung nach 5 Minuten langem Erhitzen um 14 % , nach halbstündigem Erhitzen gar um 50 %. Demgegenüber bleibt η_{sp} gegen Erwärmen auf 50° relativ beständig ; es findet eine allmähliche gleichmäßige Abnahme statt, die erst nach 2 Stunden 12 % der Ausgangsviskosität beträgt.

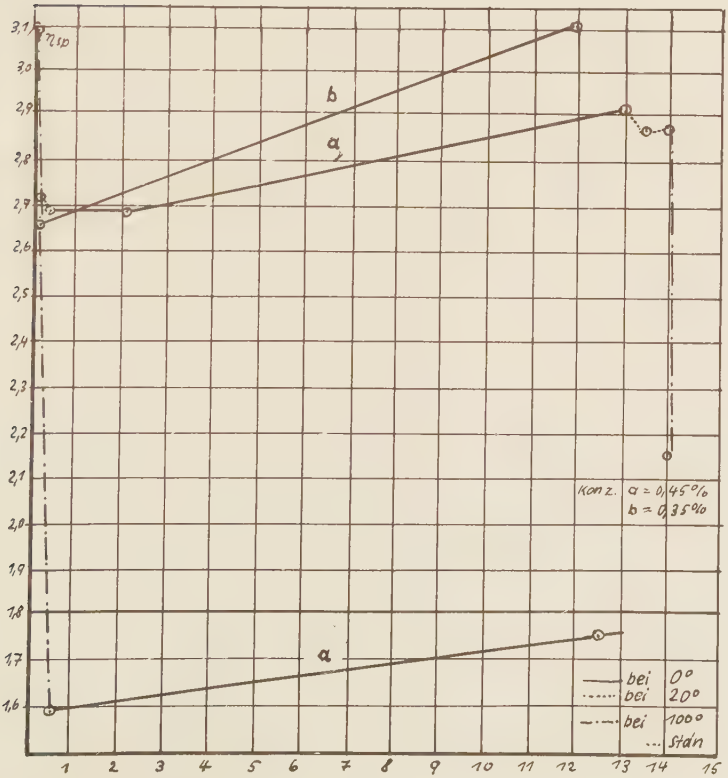
Abbildung 8 gibt das Verhalten einer Lösung technischer Pektinsäure bei den gleichen Bedingungen wieder. Bei Raumtemperatur bleibt auch hier die Viskosität tagelang konstant ,und höhere Temperaturen beeinflussen η_{sp} in gleicher Weise wie bei der elektrodialytisch erhaltenen Säure: Zweistündiges Erwärmen auf 50° bewirkt nur eine Viskositätsabnahme um 10 % , 1/4-stündiges Erhitzen auf 100° dagegen um 33 %. Im Gegensatz zu der elektrodialysierten Säure jedoch steht das Verhalten der technischen Säure bei 0°: auch bei tagelangem Stehen im Eisschrank trat kein Viskositätsanstieg ein.

Temperaturabhängigkeit der Viskosität.

Pektinsäure der elektrodialytischen Aufarbeitung D_3.

Abbildung 6 und 7.

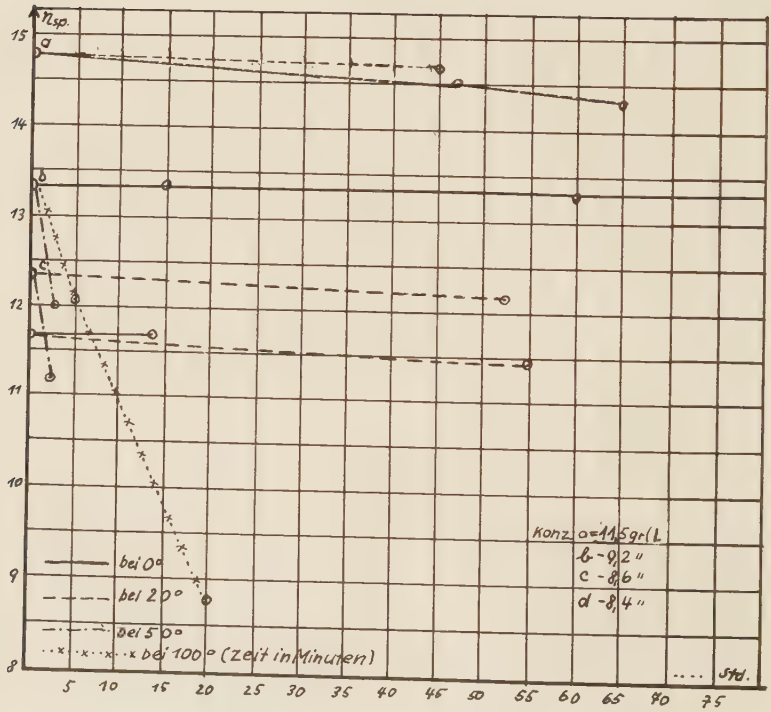




Temperaturabhängigkeit der Viskosität.

Technische Pektinsäure

Abbildung 8



b) Die Abhängigkeit der Viskosität von der Konzentration.

Da die Abhängigkeit der Viskosität von der Konzentration Rückschlüsse zuläßt auf den Bau der Teilchen hochmolekularer Stoffe, wurden an den verschiedenen vorliegenden Substanzen entsprechende Messungen ausgeführt.

Im folgenden seien zunächst diese Meßergebnisse in tabellarischer und graphischer Auswertung wiedergegeben.

Die Auslaufzeit t_{Lgsm} des Lösungsmittels (H_2O) betrug in allen Fällen 71,0 sek.

Tabelle 13

Die Viskosität technischer Pektinsäure in verschiedenen Konzentrationen.

c gr/L	t_{Lg} sek.	η_{sp}	η_{sp}/c
6,430	553,8	6,800	1o,57
3,215	234,6	2,268	7,o5
1,6o8	145,o	1,o2o	6,34
o,8o4	11o,1	o,534	6,64
o,4o2	92,o	o,281	6,99
o,2o1	83,3	o,16o	7,96

Tabelle 14

Die Viskosität EHRLICH'scher Pektinsäure der Aufarbeitung E_2 in verschiedenen Konzentrationen.

c gr/L	t_{Lg} sek.	η_{sp}	η_{sp}/c	c gr/L	t_{Lg} sek	η_{sp}	η_{sp}/c
5,5oo	88,7	o,248	o,451	18,44o	178,2	1,514	o,821
2,75o	79,8	o,124	o,451	9,22o	116,o	o,593	o,643
1,375	75,2	o,o59	o,44o	4,61o	9o,5	o,275	o,599
o,688	72,2	o,o31	o,451	2,3o5	81,o	o,14o	o,6o4

Tabelle 15

Die Viskosität der elektrodialysierten Pektinsäure der Aufarbeitung D_1 in verschiedenen Konzentrationen.

1. Ungetrocknete Substanz				2. Getrocknete Substanz			
c gr/L	t_{Lg} sek	η_{sp}	η_{sp}/c	c gr/L	t_{Lg} sek	η_{sp}	η_{sp}/c
1,200	229,4	2,234	18,62	9,810	117,4	0,654	0,67
0,600	134,4	0,893	14,88	4,905	93,6	0,318	0,65
0,300	103,1	0,454	15,13	2,452	82,4	0,161	0,66
0,150	88,5	0,246	16,40	1,226	77,3	0,089	0,72
0,075	80,7	0,136	18,31				
0,038	76,2	0,072	18,95				

Tabelle 16

Die Viskosität elektrodialysierter Pektinsäure der Aufarbeitung D_2 in verschiedenen Konzentrationen.

1. Ungetrocknete Substanz				2. Getrocknete Substanz			
c gr/L	t_{Lg} sek	η_{sp}	η_{sp}/c	c gr/L	t_{Lg} sek	η_{sp}	η_{sp}/c
3,600	987,4	12,89	36,61	9,540	99,4	0,400	0,43
1,800	306,6	3,32	18,42	4,770	84,6	0,191	0,41
0,900	156,3	1,20	13,31	2,385	78,2	0,100	0,40
0,450	127,2	0,79	17,63	1,193	74,6	0,050	0,42
0,225	88,0	0,24	10,45				

Tabelle 17.

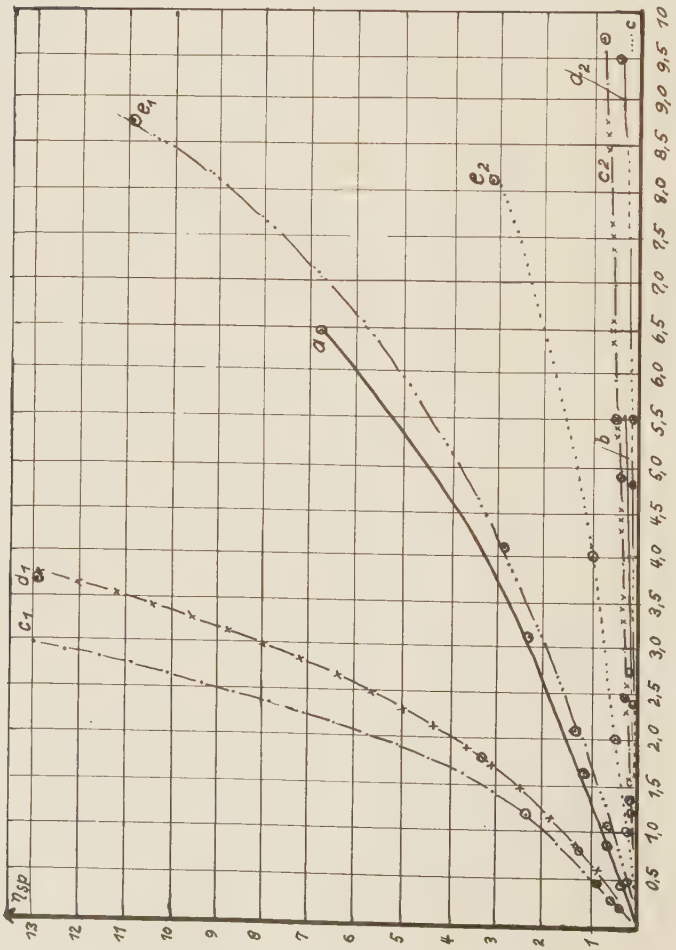
Die Viskosität elektrodialysierter Pektinsäure der Aufarbeitung D_3 in verschiedenen Konzentrationen.

1. Ungetrocknete Substanz				2. Getrocknete Substanz			
c gr/L	t_{Lg} sek	η_{sp}	η_{sp}/c	c gr/L	t_{Lg} sek	η_{sp}	η_{sp}/c
8.230	847,2	10,94	13,31	8,000	298,0	3,19	3,94
4,115	266,2	2,75	6.68	4,000	142,0	1,00	2,50
2,058	151,4	1,13	5,50	2,000	101,4	0,43	2,16
1,029	111,4	0,57	5,55	1,000	86,6	0,22	2,18
0,514	92,8	0,29	5,70	0,500	78,8	0,11	2,17
0,257	83,4	0,16	6,34	0,250	74,6	0,05	2,13
0,129	78,4	0,09	6,72	0,125	73,9	0,04	2,27
				0,063	71,8	0,01	2,25

Zu Tabellen 13 - 18 vergl. Abbildung 9 und 10.

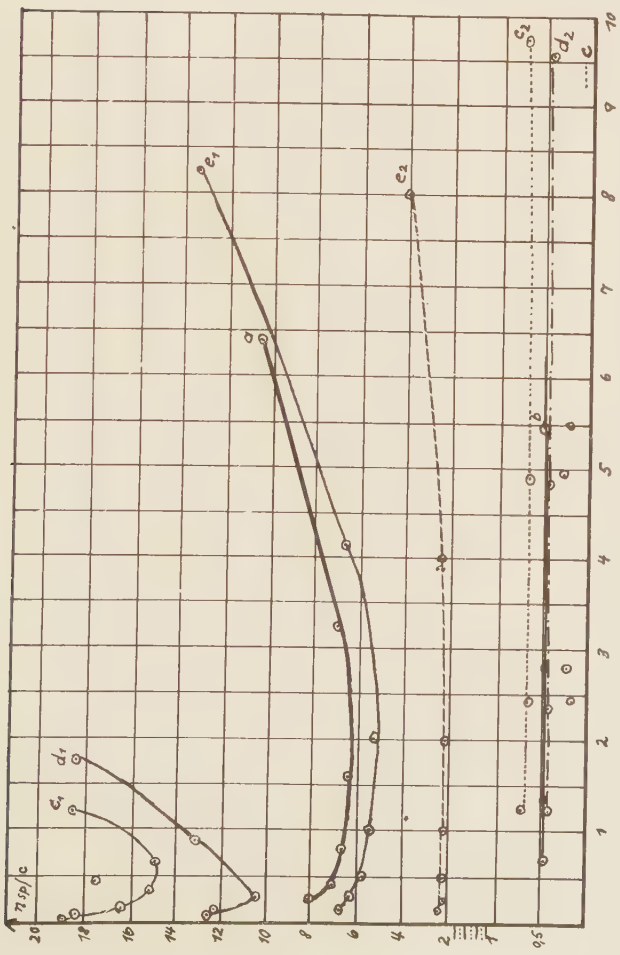
Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität

Abbildung 9



η_{sp}/c - Konzentrationskurven.

Abbildung 10.



Diese Bestimmungen der Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität lassen folgende Rückschlüsse ziehen:

a) Die η_{sp}/c-Werte der verschiedenen Produkte sind ganz verschieden. Die höchsten Werte zeigen die Substanzen der Elektrodialyse, dann folgt die technische Säure, und schließlich die getrockneten Produkte der elektrodialytischen Darstellung und die EHRLICH'schen Präparate.

Diese Abstufung ist dadurch zu erklären, daß die η_{sp}/c-Werte umso größer sind, je weniger abgebaut und je starker hydrolysiert die vorliegenden Moleküle sind.

b) Diese Ergebnisse stehen in Analogie mit den an polymer-homologen Acrylsäuren gemachten Erfahrungen. Auch bei diesen ist das Minimum in den η_{sp}/c-Werten umso ausgeprägter, je höher das Molekulargewicht ist.

c) Die Trocknung der Produkte bewirkt wahrscheinlich, wie schon BONNER annahm, eine Anhydrierung. Dieser Vorgang kann einerseits innermolekular verlaufen und zu geknäuelten Formen führen, sodaß eine Viskositätsverringerung erfolgt. Andererseits kann die Anhydrierung auch zwischenmolekular vor sich gehen, indem sich verschiedene Fadenmoleküle zu parallel geschichteten Komplexen zusammen lagern. Die dadurch erfolgende Verringerung des Wirkungsbereiches der Moleküle bewirkt ebenfalls eine Abnahme der Viskosität. Eine geeignete Methode zur Entscheidung der Frage, welche Art der Anhydrierung stattgefunden hat, ist die Molekulargewichtskontrolle.

d) Die ermittelten η_{sp}/c-Werte gestatteten eine Berechnung des Molekulargewichts nach der STAUDINGERschen Beziehung. Die Ergebnisse dieser Berechnungen sollen jedoch erst später bei der Diskussion des Neutralsalzeinflusses auf die Viskosität des Näheren besprochen werden.

e) Schon bei der Festlegung der analytischen Daten war ein Unterschied zwischen den Substanzen der dritten elektrodialytischen Aufarbeitung und den übrigen Elektrodialysensubstanzen aufgefallen. Die Viskositätsmessungen erbrachten nun ebenfalls eine deutliche Verschiedenheit. So ist einerseits die Viskosität der ungetrockneten Säure geringer als bei denen der früheren Aufarbeitungen , andererseits bewirkt hier die Trocknung eine weit kleinere Viskositätsabnahme. Der Grund zu diesem unterschiedlichen Verhalten liegt wahrscheinlich in einer Verschiedenheit des Ausgangsmaterials und kann eventuell durch einen größeren Zuckergehalt verursacht sein.

c) Die Abhängigkeit der Viskosität von der Zeit.

An den Lösungen ungetrockneter Elektrodialysenprodukte ließ sich gleichzeitig die Änderung der Viskosität über längere Zeit beobachten.

Die beiden wiederholt kontrollierten Aufarbeitungen D_2 und D_3 ergaben dabei folgende Resultate:

Tabelle 18

Viskositäts-Konzentrationsbestimmungen an ungetrockneter Pektinsäure der Aufarbeitung D_2 über längere Zeit.

	c gr/L	t_{Lg} sek	η_{sp}	η_{sp}/c
a) Frische Lösung:	3,600	987,4	12,89	36,61
	1,800	306,6	3,32	18,42
	0,900	156,3	1,20	13,31
	0,450	127,3	0,79	17,63
	0,225	88,0	0,24	10,45

b) Nach 1 Monat:	3,000	705,2	8,93	29,77
	1,500	290,2	3,08	20,53
	0,750	176,8	1,44	19,20
	0,375	121,4	0,71	23,52
	0,188	95,8	0,35	18,42
c) Nach 3 Monaten:	2,750	674,8	8,49	30,87
	1,375	264,8	2,73	19,84
	0,688	163,4	1,30	18,86
	0,344	115,8	0,63	18,29
d) Wenige Tage später:	2,460	522,0	6,35	25,80
	1,230	237,0	2,34	19,03
	0,615	151,3	1,13	18,18
	0,318	108,8	0,54	17,34
	0,159	89,4	0,26	16,73
	0,080	80,2	0,13	16,54
e) Nach 10 Monaten:	4,700	653,8	8,20	17,45
	2,350	264,0	2,72	11,55
	1,175	157,0	1,21	10,32
	0,588	115,7	0,63	10,73
	0,294	94,4	0,33	11,26
	0,147	83,1	0,17	11,29
	0,074	76,6	0,08	10,68

Tabelle 19

Viskositäts-Konzentrationsbestimmungen an ungetrockneter Pektinsäure der Aufarbeitung D3 über längere Zeit.

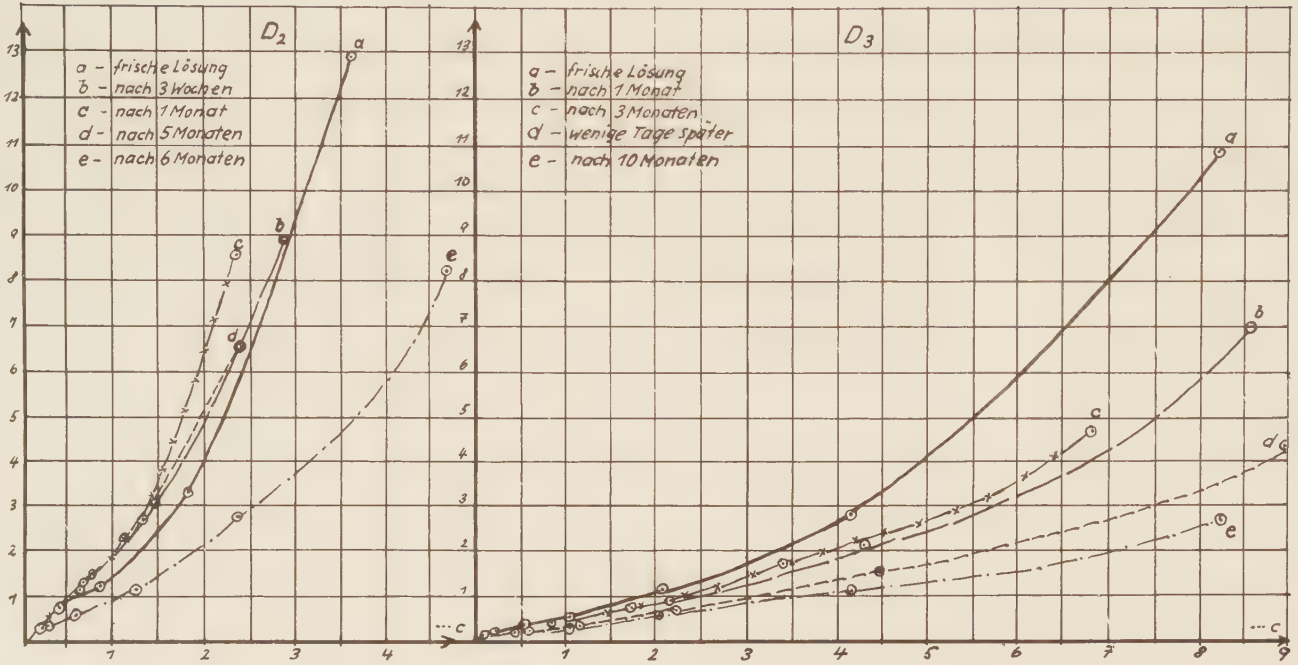
	c gr/L.	t_{Lg} sek.	η_{sp}	η_{sp}/c
a) Frische Lösung:	8,230	846,4	10,94	13,31
	4,115	266,2	2,75	6.68
	2,058	151,2	1,13	5.50
	1,029	111,4	0,57	5,55
	0,515	92,8	0,29	5.70
	0,258	83,4	0,16	6.34
	0,129	78,4	0,09	6,72

	gr ^{c}/L	t_{Lg} sek.	η_{sp}	$\eta_{sp}/^{c}$
b) Nach 3 Wochen:	8,500	574,4	7,08	8,27
	4.280	221,2	2,11	4,93
	2.140	138,8	0,95	4,43
	1,070	105,2	0,48	4,45
	0,535	92,4	0,30	5.54
	0,268	81,6	0,15	5,63
	0,134	76,0	0,07	5,41
	0,067	73,2	0,03	5,04
	0,034	72,4	0,02	5,33
c) Nach 1 Monat:	6,800	406,8	4,73	6,96
	3,400	195,2	1,75	5,14
	1,700	118,0	0,81	4,79
	0,850	100,2	0,41	5,22
	0,425	86,0	0,21	4,85
	0,212	78.8	0.11	4.95
	0,106	74,6	0,05	4,53
	0,053	72,5	0,02	4,34
d) Nach 5 Monaten:	9,000	385,8	4,43	4.92
	4.500	181.6	1.56	3.37
	2,250	121,4	0.71	3.16
	1.125	96.4	0.36	3.23
	0.562	83.6	0.18	3.13
	0.281	77.3	0.09	3.20
	0.140	74,6	0,05	3.21
	0.070	73.4	0.02	3,29
e) Nach 6 Monaten:	8,230	259,0	2,65	3,22
	4.115	149,9	1,11	2,70
	2,058	110,0	0,55	2,70
	1,029	90,8	0,28	2,68
	0,514	81,6	0,15	2,95
	0,252	76,6	0,08	3,07
	0,126	73,8	0,04	3,09
	0,063	72,4	0,02	2,66

Sowohl die Lösungen der Aufarbeitung D_2 als auch die der Aufarbeitung D_3 zeigten demnach im Laufe längerer Zeit eine beträchtliche Viskositätsabnahme. Während jedoch die Viskosität der ersten Lösung drei Monate lang fast konstant blieb , und erst nach 10 Monaten um 50% gesunken war,wies die der zweiten Lösung einen viel rascheren Abfall auf. Schon nach 3 Wochen war hier eine Abnahme um ca. 30 % eingetreten , und nach insgesamt 5 Monaten - also der halben Zeitspanne obiger Kontrollmessungen - war die Viskosität schon um 50 % gefallen. Nach 6 Monaten betrug sie nur noch 35 % der Ausgangswerte.

Viskositäts-Konzentrationskurven der Messungen über längere Zeit.

Abbildung 11.



d) Die Abhängigkeit der Viskosität von der Strömungsgeschwindigkeit.

Die Abweichungen vom Hagen-Poiseuille'schen Gesetz lassen weiterhin ein Bild von der Form der vorliegenden Teilchen erhalten, und aus diesem Grunde wurde der Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit auf die Viskosität untersucht.

Gemessen wurden Lösungen elektrodialysierter und technischer Pektinsäure in dem beschriebenen Ubbelohde-Viskosimeter. Zum Vergleich dienten die P·t -Werte und die relativen und spezifischen Viskositäten bei gleichem Geschwindigkeitsgefälle. Der für Wasser konstante P·t-Wert beträgt 2830 ± 0,35 %. Das Geschwindigkeitsgefälle ließ sich aus einer mittels der Wasserausflußzeiten nach der KRÖPELIN'schen Formel berechneten Aichkurve ermitteln, die in Abbildung 13 wiedergegeben ist.

Abbildung 14 und die folgenden Tabellen 20 und 21 geben die an Pektinsäure erhaltenen Resultate wieder.

Abbildung 13

Aichkurve zur Ermittlung des Geschwindigkeitsgefälles bei verschiedenen Drucken.

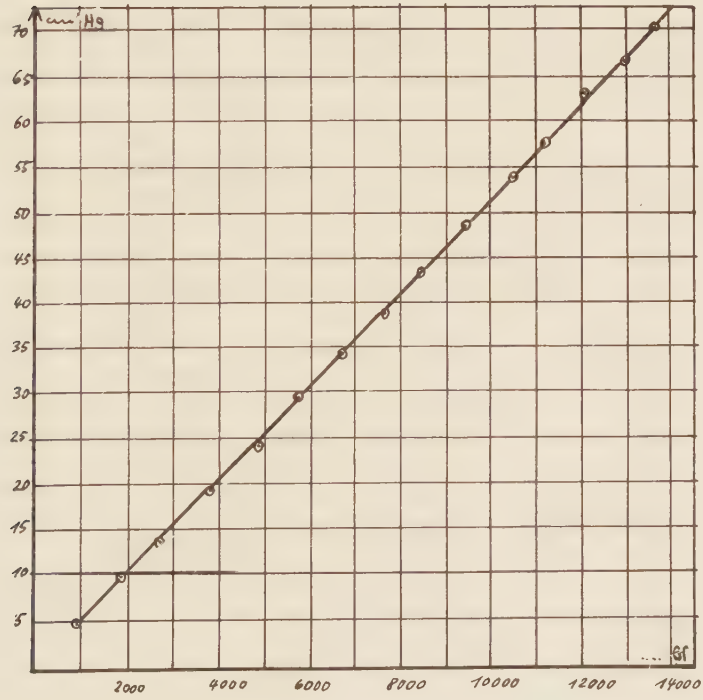


Tabelle 20

Die Viskosität elektrodialysierter Pektinsäure der Aufarbeitung D_2 bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten.

	P cm Hg	t_{Lg} sek	η rel	η sp	Gf	P°t
c = 1,16 gr/L	68,00	75,9	1,83	0,83	13250	5165
	59,25	89,1	1,87	0,87	11550	5275
	49,36	109,9	1,92	0,92	9680	5415
	30,24	190,1	2,04	1,14	5960	5453
	20,10	295,7	2,10	1,10	3950	6005
	14,78	422,0	2,21	1,21	2920	6190
	9,88	646,2	2,26	1,26	1980	6435
	4,54	1503,0	2,41	1,41	920	6825
	Zunahme:		31 %	69 %		33 %
c = 0,58 gr/L	69,20	55,7	1,36	0,36	13500	3805
	59,74	65,2	1,38	0,38	11700	3898
	49,74	79,7	1,40	0,40	9750	3960
	38,22	106,0	1,43	0,43	7500	4055
	30,06	136,9	1,45	0,45	5880	4115
	20,99	202,7	1,51	0,51	3920	4250
	14,40	301,7	1,54	0,54	2880	4348
	9,29	480,4	1,58	0,58	1850	4462
	4,68	979,8	1,62	0,62	930	4598
	Zunahme:		19 %	72 %		19 %

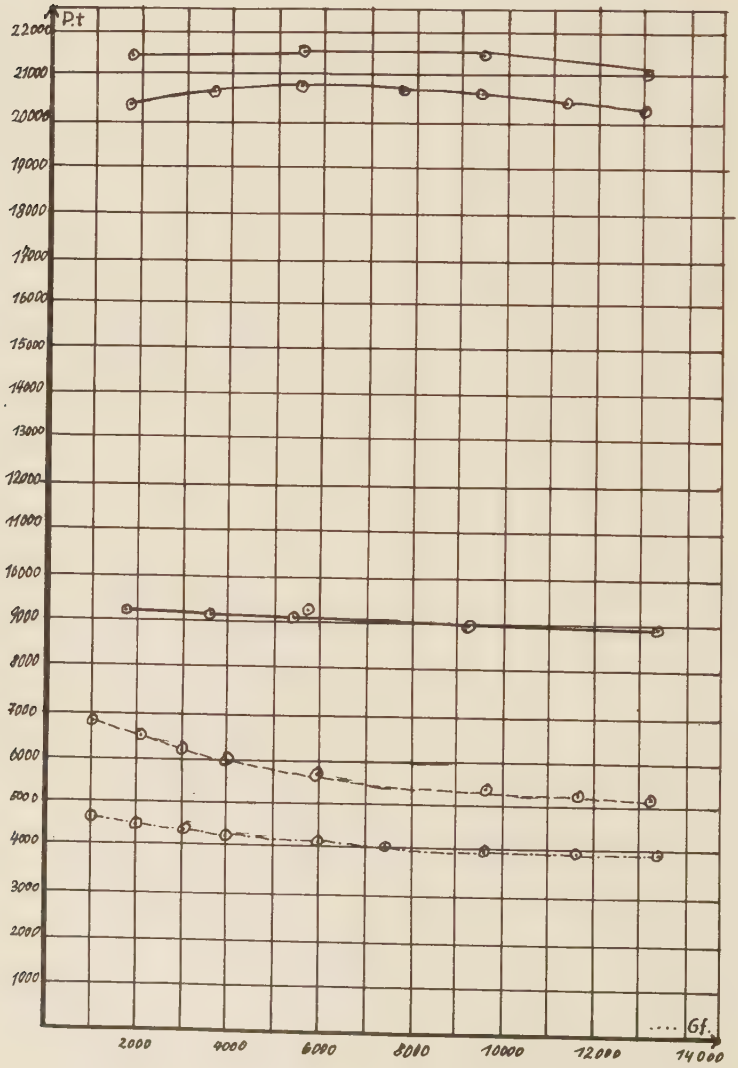
Tabelle 21

Die Viskosität der technischen Säure bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten.

	P cm Hg	t_{Lg} sek	η_{rel}	η_{sp}	Gf	P·t
c = 6,67 gr/L	67,4o	311,5	7,42	6,42	13loo	2o996
	48,6o	437,7	7,52	6,52	95oo	21283
	28,7o	744,4	7,55	6,55	565o	21475
	9,2o	2328,8	7,57	6,57	188o	2142o
	Zunahme:		2,2%	2,3%		2,o%
c = 6,45 gr/L	66,23	3o5,o	7,14	6,14	129oo	2o2oo
	57,57	35o,8	7,13	6,13	1125o	2o395
	48,45	425,4	7,28	6,28	949o	2o563
	38.8o	533,2	7,32	6,32	762o	2o689
	28,4o	73o,6	7,34	6,34	56oo	2o749
	18,2o	1135,6	7,33	6,33	362o	2o668
	8,8o	2316,2	7,24	6,24	18oo	2o383
	Zunahme:		1,4%	1,6%		0,9%
c = 3,33 gr/L	68,48	129,8	3,15	2,15	1335o	8911
	47,17	19o,1	3,17	2,17	92oo	8967
	29,o9	312,7	3,22	2,22	575o	9304
	27,95	329,4	3,24	2,24	55oo	92o7
	17,66	518,2	3,28	2,28	355o	9151
	Zunahme:		4,5%	6,5%		2,7%

Abbildung 14

Die P.t-Werte von Pektinsäurelösungen bei verschiedenem Geschwindigkeitsgefälle.



Bei den Lösungen des Elektrodialysenproduktes macht sich ein deutlicher Gang der Viskositäts- und P.t-Werte bemerkbar . Besonders deutlich läßt die Zunahme der η_{sp}-Werte die Abweichungen vom Hagen-Poiseuille'schen Gesetz erkennen . Sie ist bei den beiden gemessenen Konzentrationen von gleicher Größe und beträgt ca. 70 %.

Anders ist das Ergebnis bei der technischen Säure. Trotzdem hier eine sechsfach konzentriertere Lösung vorlag, kann bei den Viskositätswerten nicht von einem Gang gesprochen werden , sie blieben vielmehr bis auf geringe Schwankungen konstant.Dies Verhalten läßt sich nicht ohne weiteres deuten; nehmen doch , wie oben erwähnt, die η_{sp}/c-Werte einen analogen Verlauf wie die der Elektrodialysenprodukte. Lägen beträchtlich kürzere Moleküle vor , so könnte die Viskosität nicht von der gleichen Größenordnung sein wie bei den elektrodialysierten Säuren ; wenn aber Mangel an ionogenen Gruppen herrschen würde , so wäre das Ansteigen der η_{sp}/c-Werte in ganz verdünnten Lösungen unerklärlich. Es liegt hier tatsächlich ein Widerspruch vor , der sich aus den beobachteten Viskositätserscheinungen nicht erklären läßt. Ob hier andere , heute noch unbekannte Faktoren eine Rolle spielen, oder wie weit bei der technischen Säure noch andere Komponenten mitwirken , läßt sich nach diesen Beobachtungen nicht beurteilen.

e) Die Abhängigkeit der Viskosität von Neutralsalzzusatz

Um die Untersuchungen der Abhängigkeit der Viskosität von verschiedenen Bedingungen zu vervollständigen, wurden schließlich noch die Veränderungen bei Zusatz von Neutralsalz studiert.

Die Messungen wurden so gemacht , daß die zu untersuchenden Lösungen stets im Verhältnis: 2:1 mit Kochsalzlösungen wechselnder Konzentration versetzt wurden, und die erhaltenen Viskositätswerte wurden mit denen der salzfreien gleichkonzentrierten Lösung verglichen.

Als Untersuchungsmaterial dienten die elektrodialytisch erhaltenen Pektinsäuren der Aufarbeitung D_2 und D_3 sowie die technische Säure.

Da ausnahmslos stark verdünnte Lösungen verwendet wurden , brauchten ihre Dichten nicht berücksichtigt zu werden, und die spezifische Viskosität errechnete sich nach der Formel

$$\eta_{sp} = \frac{t_{Lg}}{t_{Lgsm}} - 1 = \frac{t_{H_2O + NaCl + Pektinsäure}}{t_{H_2O + NaCl}} - 1$$

Die Auslaufzeiten der verschieden konzentrierten Kochsalzlösungen wurden experimentell ermittelt und sind in den folgenden Tabellen als t_{Lgsm} aufgeführt.

Die Meßergebnisse sind aus Tabelle 22 und den Abbildungen 15-16 ersichtlich.

Tabelle 22.

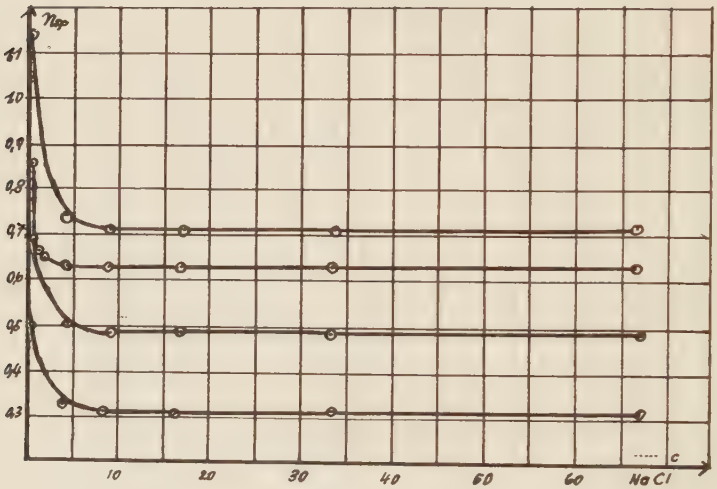
Die Änderung der spezifischen Viskosität von Pektinsäurelösungen bei Gegenwart von Neutralsalz.

	Pektinsäure gr/L	NaCl gr/L	t_{Lg}	t_{Lgsm}	η_{sp}
a) Lösung D_2:	0,35	-	106,8	71,0	0,504
	"	4,2	94,2	71,7	0,328
	"	8,4	94,3	71,9	0,312
	"	16,7	94,5	72,0	0,312
	"	33,4	95,3	72,2	0,320
	"	66,7	95,2	72,7	0,310
b) Lösung D_3: 1)	1,95	-	152,2	71,o	1,144
	"	4,2	125,o	71,7	0,743
	"	8,4	123,o	71,9	0,710
	"	16,7	123,2	72,0	0,711
	"	33,4	123,5	72,2	0,711
	"	66,7	125,0	72,7	0,720
2)	1,36	-	121,8	71,0	0,716
	"	4,2	108,1	71,2	0,508
	"	8,4	106,9	71,9	0,487
	"	16,7	107,2	72,0	0,489
	"	33,4	107,5	72,2	0,489
	"	66,7	108,0	72,7	0,485
3)	1,70	-	132,4	71,0	0,865
	"	0,3	126,9	71,1	0,785
	"	0,5	120,7	71,2	0,695
	"	1,0	119,1	71,4	0,668
	"	2,1	118,4	71,5	0,655
	"	4.2	117,1	71,7	0,633
	"	8,4	117,4	71,9	0,633
	"	16,7	117,5	72,0	0,632
	"	33,4	118,0	72,2	0,631
	"	66,7	118,9	72,7	0,633
c) techn. Säure 1)	6,7	-	616,8	71,0	7,698
	"	32,6	591,9	72,2	7,198
2)	4,7	-	308,6	71,0	3,298
	"	66,7	304,8	72,7	3,193

Der Einfluß von Neutralsalz auf die spezifische Viskosität.

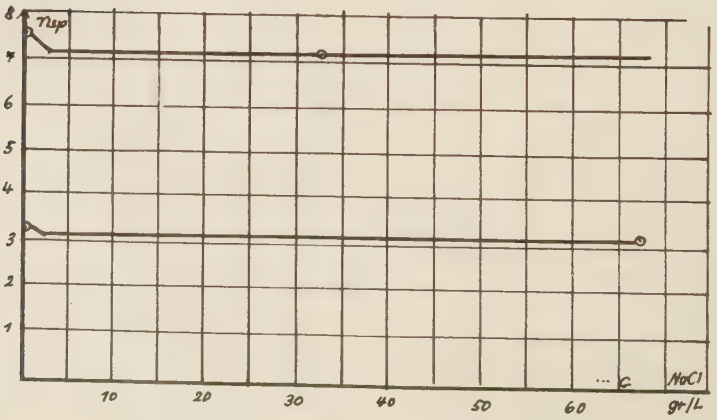
Bestimmungen an elektrodialysierter Pektinsäure.

Abbildung 15.



Bestimmungen an technischer Pektinsäure.

Abbildung 16



Die Untersuchungen ergaben, daß alle Lösungen schon bei ganz geringem Salzzusatz einen Viskositätsabfall erfuhren, der bei einer Konzentration der Lösung von 5 gr NaCl pro Liter konstant wurde und durch weitere Erhöhung der Salzkonzentration nicht mehr verändert wurde.

Qualitativ resultierte bei allen Messungen das gleiche Bild, quantitativ aber zeigte sich, daß die Viskositätsabnahme bei den elektrodialysierten Substanzen weit größer war als bei der technischen Säure. Bei den ersteren betrug die Verminderung der spezifischen Viskosität 30-35 %, während die technische Säure einen aus den Auslaufzeiten kaum ersichtlichen Abfall von 3-5 % ergab.

Diese geringe Viskositätsabnahme steht wie das Verhalten der technischen Säure bei verschiedener Strömungsgeschwindigkeit im Gegensatz zu den Resultaten der Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität und den Äquivalentgewichtsbestimmungen. Die Titrationen hatten eindeutig das Vorliegen ionogener Gruppen ergeben, und die η_{sp}/c-Werte der verdünnten Lösungen hatten einen Wiederanstieg auf Grund des elektroviskosen Effekts gezeigt. Das indifferente Verhalten der technischen Säure ist auch hier nur so zu erklären, daß bei der technischen Säure wahrscheinlich noch andere, unbekannte Faktoren das Viskositätsverhalten beeinflussen.

Die Viskositätswerte bei Gegenwart von Neutralsalz sind, wie schon früher mitgeteilt, besonders geeignet zur Berechnung des Molekulargewichts nach der STAUDINGER'schen Beziehung, da sich unter diesen Bedingungen heteropolare Hochmolekulare wie homöopolare Molekülkolloide verhalten.

Die an technischer und elektrodialysierter Pektinsäure erhaltenen Werte wurden daher zu Molekulargewichtsbestimmungen benutzt. Gleichzeitig wurde die Molekülgröße aller untersuchten Substanzen aus den Daten der Viskositäts-Konzentrationsreihen berechnet, um einerseits die nach beiden Methoden erhaltenen Molekulargewichte vergleichen zu können, und um andererseits eine erste Molekülgrößenbestimmung auch an denjenigen Produkten zu erhalten, die nicht den Messungen bei Ge-

genwart von Neutralsalz unterworfen worden waren.

Zu den Berechnungen wurde die K_m-Konstante von Zellulose $10{,}7 \cdot 10^{-4}$ benutzt und als Grundmolekül eine zu 50 % methoxylierte Polygalakturonsäure vom Molekulargewicht 183,1 angenommen. Die nach der Formel:

$$\eta_{sp}/c_{gm} = K_m \cdot M$$

erhaltenen Molekulargewichte sind in Tabelle 23 aufgeführt.

Tabelle 23.

Die Molekulargewichte der mit und ohne Salzzusatz gemessenen Lösungen.

Substanz	ohne NaCl		mit NaCl	
	M.G.	Polym-grad	M.G.	Polym-grad
EHRLICH'sche Säure:	77oo	42		
Säure D_1: getrocknet	11215	61		
ungetrocknet	254500	1487		
Säure D_2: getrocknet	677o	37		
ungetrocknet	227ooo	124o	156ooo	852
Säure D_3: getrocknet	36730	2oo		
ungetrocknet	93500	511	62ooo	393
Technische Säure:	114ooo	624	117ooo	64o

Diese Resultate lassen folgende Rückschlüsse ziehen:

a) Die mit und ohne Salzzusatz ermittelten Molekulargewichte stimmen nicht überein. Die Molekülgröße der elektrodialytischen Substanzen wurde bei Gegenwart von NaCl je um 30 % geringer befunden. Allein die technische Säure hatte in beiden Fällen das gleiche Molekulargewicht 115ooo $\pm$ 1,8 %.

b) Trotz der weitgehenden Unterschiede zeigen die erhaltenen Werte deutlich , daß in den ungetrockneten Substanzen und der technischen Säure hochmolekulare Substanzen vorliegen.

c) Im Gegensatz zu diesen Substanzen haben die getrockneten Elektrodialysenprodukte und die EHRLICH'schen Präparate die Molekülgröße von Hemikolloiden , und dies steht in Übereinstimmung mit den an ihnen gemachten Beobachtungen.

D. Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit "Über Darstellung und Eigenschaften der Pektinsaure" wurden einige an selbsthergestellten Substanzen und einem technischen Produkt gemachte Erfahrungen zusammengestellt.

Die nach verschiedenen Methoden angelegten Darstellungen von Pektinsäure aus Orangenschalen ergaben, daß die Eigenschaften der Pektinsäure mit Verschiedenheiten des Ausgangsmaterials und der Aufarbeitung stark variierten.

Die elektrodialytische Darstellung der Pektinsäure nach R.A.GORTNER ließ unter geeigneten Bedingungen Lösungen hochmolekularer Säure gewinnen, während bei der EHRLICH'schen Methode durch heiße Hydrolyse und Säurebehandlung nur Produkte mittlerer Molekülgröße resultierten, die bei den physiko-chemischen Messungen das Verhalten hemikolloider Stoffe zeigten.

Von großer Bedeutung für das Molekül erwies sich der Trockenprozeß, der wahrscheinlich eine Anhydrisierung der Säure bewirkt. Infolgedessen werden die physiko-chemischen Eigenschaften durch die Trocknung verändert.

Gewisse analytische Untersuchungen, wie Elementaranalyse und Methoxylbestimmungen ergaben, daß die Pektinsäure etwa einer zu 50 % methoxylierten Polygalakturonsäure entspricht. Das Äquivalentgewicht ist bei den getrockneten Substanzen jedoch bedeutend höher, was wahrscheinlich auf einer durch das Trocknen bewirkten Anhydrisierung beruht.

Die physiko-chemischen Untersuchungen und im besonderen die Viskositätsmessungen zeigten, daß sich die Produkte gewisser Herstellungsmethoden wie Glieder einer polymerhomologen Reihe verhalten:

Ihre Lösungen verhalten sich in Hinblick auf die Temperaturabhängigkeit der Viskosität wie Molekülkolloide. Auch der heteropolare Charakter der Säure prägt sich charakteristisch in der Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität aus. Abweichungen der Kolloidteilchen von der Kugelgestalt wirken sich in der Abhängigkeit der Viskosität von der Strömungsgeschwindigkeit und dem Zusatz von Neutralsalz aus, und bestätigen das Vorliegen einer hochmolekularen, heteropolaren Substanz.

An dieser Stelle gestatte ich mir, Herrn Prof. Dr.R.Signer, Direktor des chemischen Instituts der Universität Bern, für seine freundlichen und wertvollen Anleitungen und Ratschläge bei der Anfertigung dieser Arbeit meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

Literaturverzeichnis.

1) Braconnot,H. : Recherches sur un nouvel acide, universellement répandu dans tous les végétaux. Ann.Chim.Phys.28 (2),173,1825.

2) Tschirch,A. : Über die Pektinstoffe. Handb.Pharmakogn.2,227,1907.

3) Rosenberg,E. : Über die Pektinmetamorphose. Diss.Bern 1908.

4) Ehrlich,F. : Pektinfermente. Abderhalden, Handb. biol. Arbeitsmethoden, IV.Teil, 2, 2405.

: Über die Chemie des Pektins und seine Beziehungen zu den Zelluloseinkrusten. Cellulosechemie 8,8 u.11,140,1930

: Pektin.Enz.techn.Chem. 8, 309, 1931.

: Pektin. Klein.Handb.Pflanal.III,111.

5) 6) Sucha-Ripa,R. : Die Pektinstoffe. Verl.Serger-Hempel, Braunschweig 1937.

7) Ziegelmayer,W. : Das Pektinphänomen des Blutes. Koll.Zft.,71, Heft 2, 1935.

8) Sauer-Sanzenbacher : Pektin als Schutzkolloid. Koll.Zft., 79, 55.

9) Ehrlich,F. : Über die Beeinflussung des Kristallwachstums von Salmiak durch Pektin. Zft.anorg.Ch.26,38,1931.

10) Frémy,E. : Recherches sur la pectine et l'acide pectique. J.prakt.Ch.1, 3, 1840.

11) Mulder,G. : Über die Pektine. J.prakt.Ch.16, 242, 1849.

12) Fromberg,P.F.H. : Über Pektinsäure und Metapektinsäure. Ann.47, 56, 1843.

13) Berzelius,J. : Untersuchungen über Pektinsäure. Berz.Jahresber.24,271,1837.

14) Scheibler,C. : Über den Pektinzucker. Ber.1, 108, 1868.

15) Reichard,E. : Pararabin. Ber.8, 8o7, 1875.
16) Tollens,B. : Über die Konstitution der Pektinstoffe. Handb.Kohlenhydrate, 242, Leipzig u.Breslau 1914.
17) Herzfeld,A. : Die Pektinsubstanzen der Rüben. C. 1891, 62.
18) Fellenberg,Th.v.: Über die Konstitution d.Pektinkörper. Bioch.Zft.,85, 118,1918.
19) Ehrlich,F. und Kosmahly : Über die Chemie des Pektins der Obstfrüchte. Bioch.Zft.212,162,1929.
2o) Staudinger,H. : Die hochmol.organ.Verbindungen. Verl.Springer, Berlin 1932.
21) The Svedbergh : Die Ultrazentrifuge. Ber. 67 A, 117.
22) Signer,R. : Über d.Strömungsdoppelbrechung der Molekülkolloide. Zft.phys.Chem.15o.257,193o.
: Über das Verhalten höher- und höchstmol.Stoffe in Lösung. Helv.Chim.Acta 18, 7ol. 1935.
: Über Strömungsdoppelbrechung v. Lösungen der Molekülkolloide. Zft.phys.Chem.165,161.1933.
23) Morell, Baur und Limk : The Methylglycosides Of The Naturally Occuring Hexuronic.Acids. J.Biol.Chem.1o5,1,1934.
24) Meyer,H. und : Der Aufbau der hochpolymeren org.Naturstoffe. Leipzig 193o.
25) v.Iterson, G. : Biol. Einleitung zum Zellulosesymposium. Chem.Weekblad 2,1933.
26) Corbeau : Vgl. 25).
27) Henglein,F.A.u. Schneider,G. : Über die Veresterung d. Pektinstoffe. Ber.69, 3o9, 1936.
Schneider,G.u. Ziervogel,M. : Über die Veresterung der Pektinstoffe. Ber.69, 253o, 1936.
Schneider,G.u. Fritschi,U. : Über die Veresterung der Pektinstoffe. Ber.7o, 1611, 1937.
Schneider,G.u. Bock, H. : Über die Konstitution der Pektinstoffe. Ber.7o, 1617, 1937.
28) Gaponenkow,T.K. : Über das Molekulargewicht von Araban. Chem.7 (69),1729, 1937.- C.1938, I. 1357 und 3129.

29) Nelson,E.K. : Acetyl groups in pectin. J.Am.Sh.Soc.48, 2945, 1926.
30) Schneider,G.u. Fritschi,U. : Über die Molekülgröße der Pektinstoffe. Ber.69, 2537, 1937.
31) Wiesner,L. : Vgl. Sucha-Ripa (5).
32) Ehrlich,F. und Kosmahly : Vgl. (19).
33) Gortner,R.A. : A.P. 1 915568.
34) Schneider,G. und Bock,H. : Über die Bestimmung der Pektinstoffe. Angew.Ch.51,Nr.6, 94,1938.
35) Vieböck : Methoxylbestimmung. Ber.63b, 2821 und 3207.
Neumann : Methoxylbestimmung.Ber.70,743.
36) Bonner,J. : Some colloid peoperties of pectin. Kon.Acad.Wet.te Amst. XXXVIII, Nr.3, 1935.
37) Henglein : Vgl.27)
38) Sloep,A.C. : Onderzoekingen over pektinestoffen. Diss.Delft, 1928.
39) Bonner : Vgl.36)
40) Kern,W. : Über heteropolare Molekülkolloide. Z.phys.Chem.A 181;249, 283;1938.
41) Staudinger, Trommsdorf und Kern : Vgl. 20).
42) Staudinger : Vgl. 20).

L e b e n s l a u f .

Geboren am 24.Mai 1911 in Köln a.Rhein besuchte ich daselbst das städtische Oberlyzeum bis zur Matur im Jahre 1930. Vom Sommersemester 1931 bis zum Wintersemester 1935 widmete ich mich dem Chemiestudium an der staatlichen Friedrich-Wilhelm-Universität in Bonn, wo ich beide Verbandsexamina ablegte.Im Sommersemester 1936 kam ich an die Universität Bern und begann im Herbst 1936 nach abgelegtem Doktorandum meine Dissertation.